De Invloed van den Druk op de Kritische Mengtemperatuur

Nicolaas Johannes van der Lee

Dr. J. Burns
Rotterdam
Westzeedijk 10

De Invloed van den druk op de kritische mengtemperatuur.

Thesis AMSTERDAM 1898

DE INVLOED VAN DEN DRUK OP DE KRITISCHE MENGTEMPERATUUR.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE,

AAN DE UNIVERSITEIT VAN AMSTERDAM,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. C. BELLAAR SPRUYT,

Hoogleeraar in de Faculteit der Letteren en Wijsbegeerte

IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN

op Maandag 21 November 1898, des namiddags te 3 uur

DOOR

NICOLAAS JOHANNES VAN DER LEE,

geboren te Velp (Gelderland).

AMSTERDAM,
Academische Boekhandel,
DELSMAN & NOLTHENIUS.
1898.

71

Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/deinvloedvandend0000nico

Aan mijne Moeder

en

aan de nagedachtenis van mijn Vader.

Bij het voltooien van dit proefschrift, zij het mij vergund aan U, Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, van wie ik onderwijs mocht ontvangen, daarvoor mijn hartelijken dank te betuigen.

In het bizonder aan U, Hooggeleerde VAN DER WAALS, *ook voor de belangstelling, die ik èn tijdens mijn verblijf aan de Universiteit, èn nadat ik deze verlaten had, van U mocht ondervinden.*

Als een blijk van die belangstelling beschouw ik ook Uw welwillenden steun, mij verleend bij het samenstellen van dit proefschrift, en de bereidwilligheid, waarmede U mij toestondt daarin op te nemen eene Uwer nog niet in druk verschenen beschouwingen.

Het is mij aangenaam tevens in de gelegenheid te zijn aan U, Dr. ZEEMAN, *Lector aan deze Universiteit, mijn dank te betuigen voor Uwe belangstellende voorlichting, mij in zoo ruime mate bij mijne proeven verstrekt.*

INLEIDING.

De onderzoekingen, waartoe de theorie van het ψ-vlak aanleiding gaf, bepaalden zich tot dusverre, voor zoover mij bekend is, hoofdzakelijk tot zoodanige, waarbij de verschijnselen in verband staan met het aanwezig zijn van de dwarsplooi. Weliswaar werd beproefd (KUENEN, Eenige proeven over het verband van de twee plooien in het oppervlak van VAN DER WAALS voor mengsels. Versl. Kon. Ak. 1893) om bij ongeveer 100° voor een mengsel van CH_3Cl en CO_2 het bestaan van de lengteplooi aan te toonen, maar deze poging had een negatief resultaat.

In de volgende bladzijden stel ik mij voor eenige door mij verrichte waarnemingen te bespreken en deze na te gaan met het oog op het beloop van de lengteplooi.

Het aannemen van het bestaan van deze lengteplooi op het ψ-vlak, is gelegen in het bekende feit,

dat er vloeistoffen bestaan, die niet of maar gedeeltelijk in andere oplossen. Brengt men b.v. bij kamertemperatuur eene zekere hoeveelheid water met weinig aniline samen, dan ontstaat eene homogene vloeistof, dus alle aniline lost in het water op. Gaat men nu de hoeveelheid aniline langzamerhand vermeerderen, dan zal bij eene zekere concentratie het mengsel zich in twee lagen splitsen. Deze twee lagen zijn door een scherp geteekenden meniscus gescheiden. Gaat men door met aniline toe te voegen, dan neemt de benedenste laag toe, en de bovenste af, totdat eindelijk de bovenste laag geheel verdwenen is en er slechts ééne homogene laag is overgebleven. Nader onderzoek leert, dat voor het geval er twee lagen zijn, deze beide een mengsel van de twee stoffen vormen, en in elk van deze lagen is de verhouding der bestanddeelen eene andere. De twee lagen worden coëxisteerende phasen genoemd.

Wordt het mengsel, dat zich in twee phasen gesplitst heeft, goed dooreengeschud, dan wordt de vloeistof ondoorzichtig. Er ontstaat dan eene emulsie. Wordt de temperatuur verhoogd, dan neemt de eene phase ten koste van de andere toe, de phasen na-

deren elkaar in samenstelling, en ten slotte ontstaat weer een homogeen mengsel, dat doorzichtig is en dit blijft, wanneer het geschud wordt. Zoolang echter ook nog maar eene kleine hoeveelheid van de tweede phase voorhanden is, wordt de vloeistof door roeren troebel. De temperatuur, waarbij de tweede phase juist is verdwenen, kan door gebruik te maken van deze eigenaardigheid zeer scherp bepaald worden.

De bovengenoemde verschijnselen werden in 1857 onderzocht door Abaschew (Recherches sur la dissolubilité mutuelle des liquides. Bulletin de la société impériale des naturalistes de Moscou 30. 271). Uit zijne waarnemingen kwam hij tot de onderstelling, dat er eene temperatuur moest zijn, waarboven de twee vloeistoffen bij alle verhoudingen één homogeene phase zouden vormen. Zelf nam hij bij de door hem onderzochte vloeistoffen eene dergelijke temperatuur niet waar, maar de proeven van Alexejew (Wied. Ann. Bd. 28. 1886) bevestigden zijne onderstelling. Guthrie (Phil. Mag. 18. 1884) ontdekte een ander verschijnsel, nl. dat er stoffen zijn, die *beneden* eene zekere temperatuur bij alle

verhoudingen in elkaar oplossen, doch *daarboven* eene splitsing in twee phasen kunnen geven.

In den laatsten tijd werden over deze verschijnselen experimenteele onderzoekingen gedaan door SCHREINEMAKERS (Zeitschr. f. phys. chem. 23, 417, 1897) en door KLOBBIE (Zeitsch. f. phys. chem. 24 618. 1897), terwijl ROTHMUND dit jaar eene uitgebreide reeks van onderzoekingen publiceerde (Die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten u.s.w. Habilitationsschr. of Zeitschr. f. phys. ch. 1898). Daarbij wordt tevens een overzicht gegeven van hetgeen op dit gebied theoretisch en practisch gedaan werd, zoodat ik voor een en ander naar deze publicatie verwijs. Volledigheidshalve zij echter nog bij het aldaar vermelde gevoegd, dat AIGNAN en daarna AIGNAN en DUGAS (Comptes Rendus 10 Mai 1897 A. AIGNAN, Sur la solubilité des liquides. Ibid. AIGNAN et DUGAS 4 Oct. 1897), bezwaren hebben ingebracht tegen de door ALEXEJEW verrichte onderzoekingen. Deze bezwaren zijn in het kort de volgende: ALEXEJEW bracht zijne resultaten in teekening door op eene horizontale as uit te zetten de temperatuur, waarbij het mengsel homogeen wordt, en op eene

verticale as de samenstelling van het mengsel. Op deze wijze verkreeg hij voor stoffen, die zich *boven* eene zekere temperatuur volkomen mengen, krommen, veel gelijkende op parabolen, waarvan de assen evenwijdig de temperatuur as en de opening naar de zijde van de as der samenstellingen gericht is. In het algemeen heeft men dus bij éénzelfde temperatuur twee samenstellingen (overeenkomende met de twee phasen). AIGNAN meent nu, dat uit de proeven niet voldoende blijkt, welk van de twee punten van de kromme men bij eene bepaalde temperatuur vindt. Hij stelt daarom eene andere methode voor, waarbij de twee punten tegelijk worden bepaald. Hij is echter hierbij genoodzaakt te zoeken de verhoudingen der volumina, die opgelost zijn, terwijl ALEXEJEW de verhouding der gewichten bepaalde. Hiertegen behoeft nu geen bezwaar te bestaan, maar toch is het zeer moeilijk deze voluumverhoudingen juist te bepalen tengevolge van temperatuurverandering en mogelijke contractie. Aan deze bezwaren wordt wel is waar tegemoet gekomen door correcties, maar ook deze zijn, dunkt me, niet zoo gemakkelijk te bepalen. Eene toepassing van de methode op een

mengsel van aether en water leverde dan ook geen bevredigende resultaten.

In het tweede genoemde stuk blijkt weer, dat de schrijvers meenen een theoretisch verschil te moeten maken tusschen de bovenste en de benedenste punten der oplosbaarheidskromme. Zelfs meenen zij, dat er eigenlijk twee krommen zijn, waarvan de eene geldt voor de bovenste en de andere voor de benedenste punten. Deze krommen zouden dan niet continue in elkaar overgaan, zooals geteekend is bij de figuren van ALEXEJEW, maar een keerpunt of iets dergelijks moeten opleveren. Het komt mij echter voor, dat de aanname van deze discontinuiteit niet blijkt uit de waargenomen verschijnselen, en de schrijvers verzuimen de gronden voor hunne onderstelling aan te geven. Later zal nog even op deze kwestie worden teruggekomen.

Wat het bezwaar betreft, dat men van te voren niet zou kunnen zeggen of men een bovenste of een benedenste punt van de kromme zal vinden: dit geldt toch alleen maar voor de allereerste bepalingen. Na eenige proeven zal men echter ongeveer 't beloop van de kromme kunnen teekenen en dan kan

daaruit worden nagegaan, welk punt men bij eene zekere samenstelling zal bepalen.

De temperatuur, waarboven onvolkomen in elkaar oplosbare vloeistoffen, zich in alle verhoudingen gaan mengen, wordt genoemd: de kritische mengtemperatuur, een naam, die wijst op de blijkbare overeenstemming die er bestaat tusschen de genoemde verschijnselen, en de kritische toestanden van coëxisteerende vloeistof- en dampphasen.

Bij het tot dusverre besprokene werd alleen maar op de temperatuur gewezen, als oorzaak voor wijziging van de onderlinge oplosbaarheid van twee vloeistoffen. Door Prof. VAN DER WAALS werd opgemerkt (Verhandelingen van de Kon. Ak. 1881) dat ook de druk een rol bij dit verschijnsel zou moeten spelen, en gevonden dat bij een aether-water mengsel de meniscus, die de twee phasen scheidt, bij verhoogden druk vlakker wordt. Dit zou dus wijzen op een naderen van de phasen wat samenstelling betreft. Dat deze aan elkaar gelijk werden, en dus volkomen menging plaats had, werd echter niet waargenomen. Deze verhandeling schijnt ALEXEJEW aanleiding gegeven te hebben om te beproeven, of

door drukvariatie eene verandering van de oplosbaarheid kon worden verkregen. Op verschillende plaatsen vond ik deze onderzoekingen vermeld, met de bijvoeging, dat de schrijvers de verhandeling zelf niet hebben kunnen raadplegen. Ook mij is dit niet gelukt, en dus kan ik alleen vermelden, dat de uitkomsten van dit onderzoek negatief schijnen geweest te zijn.

Bij de theorie van het ψ vlak kwam de vraag weer ter sprake, en in 1892 werd door de Hollandsche Maatschappij van Wetenschappen te Haarlem de volgende prijsvraag uitgeschreven:

„M. Alexejew a déterminé (Wied. Ann. 1886 Bd. 28) des températures de mélange critiques pour différents mélanges de deux matières, ainsi que la composition de phases coexistants à des températures qui se trouvent ou bien au dessus ou au-dessous des températures de mélange critiques, suivant que cette température critique est une limite intérieure ou supérieure pour le mélange parfait. La Société demande des recherches expérimentales au sujet de l'influence de la pression sur ce phénomène."

Op deze prijsvraag kwam geen antwoord in.

Echter verscheen in 1894 (C. R. p. 512) de beschrijving van onderzoekingen ondernomen door J. DE KOWALSKI, waartoe deze gekomen was naar aanleiding van bovenvermelde theorie. Hij onderzocht een mengsel van 9.5% isobutylalcohol en water, welk mengsel bij 18° homogeen wordt, onder drukkingen tot 1000 atmospheren, zonder dat de vloeistoffen zich mengden. Evenmin vond hij resultaat bij mengsels van aether en water, en aniline met water. Daarna onderzocht hij een drievoudig mengsel: aethylalcohol, isobutylalcohol en water. Dit mengsel wordt onder gewone omstandigheden bij 22°.4 homogeen, en bestaat beneden deze temperatuur uit twee lagen. Bij een druk van ongeveer 1400 atmospheren (naar schatting) had bij de temperatuur van 19° geen menging plaats. Toen daarop de temperatuur een halve graad verhoogd was, had de menging plaats bij ongeveer 900 atmosferen. Het onderzoek werd daarna afgebroken, omdat men vreesde, dat bij aanwending van druk, terwijl de temperatuur nog meer verhoogd werd, de door samendrukking ontstane warmte het mengsel zou brengen op eene temperatuur boven 22.°4, wat

dus de juiste waarneming zoude storen. Echter wordt in hetzelfde stuk erop gewezen, dat dit bezwaar te ontgaan zoude zijn door de omgeving van het mengsel geruimen tijd op dezelfde temperatuur te laten, terwijl de druk constant wordt gehouden. Het blijkt niet, waarom dit niet is beproefd.

Klobbie (l. c.) ging voor water-aether mengsels den invloed van den druk na, daar bij zijne proeven de mengels onder eenigszins grooteren druk kwamen. Hij vond werkelijk eenigen invloed, die, hoewel de grootte ervan niet werd gemeten, zeer gering bleek te zijn.

Bij de hierna te beschrijven proeven werd onderzocht het mengsel water-phenol in de buurt van de kritische mengtemperatuur. Ofschoon zuivere phenol bij gewone temperatuur vast is, gedraagt het zich tegenover water ook bij kamertemperatuur als eene vloeistof, die onvolkomen oplosbaar is.

HOOFDSTUK I.

DE DRUK.

Voor het verkrijgen van hooge drukkingen werd gebruikt een „Probirpumpe" van SCHÄFFER en BUDENBERG. Deze toestel — eigenlijk bestemd tot het controleeren van manometers — bestaat uit een perspompje, waaraan is bevestigd eene dikwandige horizontale buis. Eene klep is aangebracht om deze buis van de pomp af te sluiten, en eene tot afsluiting van de andere zijde van de buis. Tusschen de kleppen bevindt zich een zuiger, die door een wiel kan worden heen en weer bewogen, en dient om kleine drukveranderingen mogelijk te maken.

Op de horizontale buis zijn drie korte verticale buizen geplaatst, aan de binnenzijde elk voorzien van een schroefdraad. Voor de proeven werd op de middelste dezer verticale buizen een metaal-manometer geschroefd, de ééne der beide andere door een moer goed afgesloten, en de derde voorzien van een dikwandig cylindrisch stalen vat. In doorsnede volgens

de as vertoont dit vat de gedaante, zooals is aangegeven in fig. 1.

Het nauwe kanaal *b* brengt de ruimte *A* in verbinding met de persbuis. In de ruimte *A* werd een glazen vat geplaatst, maar weinig in doorsnede verschillend met deze ruimte, en voor het grootste gedeelte gevuld met kwik. Op het vlak *e e* wordt een caoutchoucring gelegd, waarop een koperen montuur wordt geplaatst, zooals dit wordt gebruikt voor de CAILLETET-buizen. De dikwandige glazen buis, waarin het mengsel moet worden samengeperst, en die voor een klein gedeelte met dit mengsel en verder met kwik is gevuld, is in dit montuur gekit. De hoeveelheid kwik in het glazen bakje is zóó genomen, dat het ondereinde van de glazen buis beneden de kwikspiegel komt.

Vóórdat nu de toestel wordt afgesloten, wordt met het perspompje glycerine ingepompt, zoodat de ruimte binnen de pomp en de ruimte *A* zooveel mogelijk gevuld zijn. De wand *r r* van het stalen vat is voorzien van een schroefgang, waarin een koperen moer kan geschroefd worden, die weer past om het genoemde montuur. Hierdoor kan dus eene

afsluiting worden verkregen, die ook bij aanzienlijken druk geen vocht doorlaat. Gedurende de proeven bleek deze inrichting dan ook zeer goed te voldoen, daar de druk gedurende geruimen tijd constant kon worden gehouden.

De druk werd afgelezen op den metaal-manometer, eveneens uit de fabriek van SCHÄFFER en BUDENBERG. Deze manometer werd voor de proeven nieuw in gebruik genomen, en was volgens opgave van de fabriek gecontroleerd. Daar uit de proeven bleek, dat eerst groote drukverschillen in aanmerking kwamen, kon de druk door dit instrument met voldoende nauwkeurigheid bepaald worden.

HOOFDSTUK II.

DE TEMPERATUUR.

Van bizonder veel belang was het eene inrichting te verkrijgen, waardoor de temperatuur zoo mogelijk gedurende geruimen tijd standvastig zou kunnen worden gehouden. Immers, daar bij het samendrukken warmteontwikkeling plaats heeft, moest zoolang gewacht kunnen worden, totdat deze warmte weer zou zijn afgestaan. Bovendien was het waarschijnlijk, dat de invloed van den druk op de menging geen zeer groote zoude zijn, en het daarom gewenscht het onderzoek telkens te doen bij temperaturen, gelegen zeer dicht bij de mengtemperatuur. Eene kleine verandering van temperatuur zoude het dan zeer moeilijk maken te beslissen, of het troebel of helder worden van de vloeistof aan deze of aan de drukverandering moest worden toegeschreven.

Na eenige vergeefsche pogingen om op andere wijze de verlangde inrichting te verkrijgen, werd beproefd dit te doen op de wijze, zooals dit aan-

gegeven wordt door C. Barus (Die physikalische Behandlung und die Messing hoher Temperaturen 1892). Deze wist met zijne installatie bij zeer verschillende temperaturen, ook bij zeer hooge, gedurende lange tijdsruimten de temperatuur standvastig te houden. Het door hem aanbevolen toestel bestaat uit twee concentrische cylinderglazen (lampeglazen) aan de onderzijde aan elkaar gesmolten, of ook wel afgesloten met een prop gips. In de ruimte tusschen de twee cylinders is een vloeistof, die aan de kook wordt gebracht. Binnen den middensten cylinder (die aan beide zijden is opengelaten) heeft men eene ruimte, waar over een groot gedeelte de temperatuur constant blijft, en waarbinnen gemakkelijk voorwerpen gebracht kunnen worden. Door de vloeistof onder verschillende drukkingen te laten koken kan de temperatuur binnen zekere grenzen veranderd worden. Geschikte kookvloeistoffen worden hiervoor opgegeven door Ramsay en Young (Journ. of Chem. Soc. Vol. 47 (Transactions) 1885, blz. 640).

Intusschen bleek het wenschelijk de door Barus opgegeven inrichting eenigszins te wijzigen.

In de eerste plaats hadden de pogingen om een

kookvat te vervaardigen met een bodem van gips, die betrouwbaar genoeg bleek bij verwarming, geen voldoend resultaat. De tweede aangegeven manier moest dus gevolgd worden n.l. de twee cylinderglazen in de blaasvlam samen te smelten. Verder scheen het wenschelijk de verwarming niet te doen plaats hebben met een gasbrander, maar de warmte toe te voeren door een electrischen stroom. De in het laboratorium aanwezige installatie van de maatschappij „Electra" maakte dit zeer gemakkelijk.

Bij het beproeven van de toestel bleek het nu eene noodzakelijkheid te zijn, dat de draden van den electrischen stroom, waardoor de verwarming plaats had, geheel en al onder het oppervlak van de kokende vloeistof bleven. Daartoe moesten deze draden door het glas van den buitencylinder gebracht worden, en dit scheen moeilijkheden voor den glasblazer op te leveren, aangezien de plaatsen, waar de draden door het glas moesten gaan, dicht bij den bodem van het kookvat moesten gelegen zijn, en deze bodem bestond uit samengesmolten glas. Terwijl overlegd werd, hoe deze moeilijkheden te ontgaan, verscheen in het Phil. Mag. Vol. 44, July 1897,

eene verhandeling van W. Watson, waarin een toestel werd beschreven, dat ongeveer met het door mij verlangde overeenkwam. De bodem van het kookvat wordt daarbij gevormd door een caoutchoucring.

Het verwarmingstoestel werd nu dus als volgt:

Een glazen cylinder, hoog 30 c.M. en waarvan het grondvlak eene middellijn van 5.5 c.M. heeft, is aan de boven en aan de benedenzijde gesloten door eene caoutchouckurk. Beide kurken zijn in het midden doorboord, en in deze openingen is bevestigd een even lange cylinder, waarvan het grondvlak eene middellijn van 2.6 c.M. heeft. De twee cylinders zijn zoo goed mogelijk concentrisch geplaatst. Op den bodem van het aldus verkregen ringvormig vat is een laagje kwik, ter bescherming van het caoutchouc, en daarboven eene hoeveelheid alcohol, die als kookvloeistof dient. Door den wand van den buitencylinder, komen onder den vloeistofspiegel uit twee platina draden, waaraan gesoldeerd is eene spiraal van „krüppin"draad (draaddikte 0.5 m.M. Van deze draad is ongeveer 0.2 Meter = 1 Ohm). Deze spiraal heeft eene lengte van ongeveer 80 c.M. en is om

den binnencylinder gewonden op eenigen afstand daarvan.

In den bovensten caoutchoucring zijn twee openingen: door de eerste gaat eene glazen buis, die afgesloten kan worden, en bestemd is om de kookvloeistof zoo noodig bij te vullen. Door de tweede opening loopt eene aan de onderzijde schuin afgeslepen glazen buis, die door eene dikwandige caoutchoucslang verbonden is (glas op glas) aan eene andere glazen buis. Deze laatste loopt recht naar boven, en is voor een gedeelte met een koeler omgeven. De koeler is verbonden aan de waterleiding, en doet de alcoholdampen in de glazen buis afkoelen en na condensatie in het kookvat terugvloeien.

Boven den koeler is de glazen buis horizontaal omgebogen, en leidt daarna verder naar een glazen ⊤ stuk *D* (zie fig. 1). Dit ⊤ stuk brengt de verbinding tot stand 1° met een open manometer 2° met een tweede ⊤ stuk *E*. Aan het laatste is aan het eene been bevestigd een stuk dikwandig caoutchoucslang, in welks andere einde een glazen buisje met vernauwde opening is gestoken. Op het stukje slang is een klemschroef *F* bevestigd, zoodat op deze

wijze eene inrichting wordt verkregen om lucht in den toestel toe te laten. Het andere been van het laatstgenoemde T stuk loopt naar eene groote glazen flesch door eene caoutchouckurk, die deze afsluit. Eene tweede opening in de kurk laat eene glazen buis door, die deze flesch met eene tweede gesloten flesch in verbinding brengt. Van deze tweede flesch loopt eene buis naar een waterluchtpompje, terwijl in deze verbinding weer een klemkraan *B* voorkomt De twee genoemde flesschen hebben samen een inhoud van ongeveer 40 L. en dienen als luchtreservoir.

Op deze wijze maakt dus het kookvat deel uit van eene ruimte, waarin door het wegzuigen van lucht met het waterluchtpompje de druk beneden dien van de atmospheer kan worden gebracht. Is de druk op de verlangde hoogte, dan wordt de klemkraan *B* gesloten, terwijl drukvermeerdering kan verkregen worden door de klemkraan *F* te openen.

Waar het noodig was verbindingen tusschen de glazen buizen te maken werd hiervoor gebruik gemaakt van stukjes dikwandige caoutchoucslang. Deze afsluiting en die met de caoutchouckurken bleek voldoende te zijn, om gedurende geruimen tijd den

druk binnen den toestel dezelfde te houden. Verder was, om verplaatsing van het kookvat mogelijk te maken, tusschen de glazen buizen nog een langer stuk caoutchoucslang aangebracht (q.q).

Voor de verwarming van de kookvloeistof werd een wisselstroom gebruikt van ongeveer 110 volts, terwijl in de keten was opgenomen een weerstandsbankje om zoo noodig de stroomsterkte te kunnen veranderen.

Met behulp van dit toestel kan in den binnencylinder van de verwarmingsbuis de temperatuur gedurende geruimen tijd standvastig worden gehouden, binnen eene ruimte, gelegen even boven het oppervlak van de kokende vloeistof, tot ongeveer 15 c.M. hooger. Door het in- of uitlaten van lucht kan zeer gemakkelijk en nauwkeurig eene verlangde temperatuur worden verkregen.

HOOFDSTUK III.

BESCHRIJVING DER PROEVEN.

Voor het samenpersen van de vloeistofmengsels werden gebruikt glazen buizen ongeveer 36 cM. lang, dik 9 mM., terwijl de middellijn van de binnendoorsnede 3 mM. bedraagt. De buizen zijn aan de bovenzijde gesloten en recht. Er is eene verdikking aangesmolten, evenals die bij de CAILLETET-buizen voorkomt.

Deze buizen werden van te voren gevuld met eene sterke phenol-oplossing, en daarna gedurende eenige uren in stoom verwarmd, ten einde inwerking van de alkaliën van het glas op de phenolmengsels te voorkomen. Daarna werden zij eenige malen met gedistilleerd water, vervolgens met alcohol en ten slotte met aether uitgespoeld. Eindelijk werden zij gedroogd door lucht uit te pompen en daarna lucht, gedroogd door sterk zwavelzuur, toe te laten. Ook deze bewerking werd eenige malen herhaald.

De voor de proef te gebruiken buis werd daarna in het koperen montuur gekit.

Een mengsel van bepaalde sterkte werd door weging gereed gemaakt. Was dit mengsel van zoodanige samenstelling, dat het bij kamertemperatuur niet homogeen was, dan werd het goed geschud, totdat eene emulsie ontstond. Dan werd terstond, terwijl dus de twee phasen nog goed dooreengemengd waren, eene zekere hoeveelheid van deze emulsie gebracht in een langen capillairtrechter, die tot op den bodem van de (omgekeerde) buis reikte. Het benedeneinde van deze capillair — evenals dat van andere capillairen, die in de buis gebracht moesten worden — werd vooraf in de vlam rondgesmolten om aldus zooveel mogelijk krassen op de binnenranden van de buis te voorkomen.

Het voor de proeven gebruikte phenol was afkomstig van Merck & Co. De zuiverheid ervan werd vooraf, door het smeltpunt te bepalen, gecontroleerd. Het werd in donker bewaard in toegesmolten glazen buisjes, die elk ongeveer eene hoeveelheid bevatten voldoende voor één proef.

Nadat dus nu op de boven beschrevene wijze eene

zekere hoeveelheid van het mengsel in de buis was gebracht werd de roerder (zie blz. 26) erin gedaan, die dan voorzichtig met behulp van een magneet werd heen en weer bewogen om luchtbellen te verwijderen. Daarna werd zeer voorzichtig een druppel kwik in het boveneinde van de buis gebracht. Hierbij moest ervoor gezorgd worden, dat deze druppel met zeer geringe snelheid in de buis kwam, omdat anders deze naar beneden viel. Vervolgens werd deze kwik langs een capillair langzaam naar beneden gebracht tot op eenige cM. boven het mengsel. De kwikdruppel bleef dan in de buis hangen en zelfs kon er nu door een capillair-trechter kwik op geschonken worden, zonder dat de kwik verder naar beneden bewoog. Eindelijk werden nu met de capillair zooveel mogelijk luchtdeelen weggenomen en ten slotte het ondereinde van de kwikdraad tot op het oppervlak van het mengsel gebracht. De buis kon daarna verder met kwik geheel worden gevuld, en na omgekeerd te zijn in de perspomp geplaatst worden.

Nadat de perspomp is gereed gemaakt en gesloten zooals op blz. 12 is vermeld, wordt op het stalen

vat een houten blok geplaatst, dat in het midden eene opening heeft en daardoor juist past om de koperen moer. De dikte van dit blok is geringer dan de hoogte van het stuk van de koperen moer, dat nog boven het stalen vat uitsteekt: hierdoor is het dus mogelijk de moer nog aan te zetten ook nadat het blok reeds geplaatst is. Op het houten blok komt nu een tafeltje, met eene opening in het midden (om de glazen persbuis door te laten), waarop de verwarmingsbuis zóó gezet wordt, dat de as van den binnencylinder ongeveer met de as van de persbuis samenvalt. De hoeveelheid van het mengsel, dat de persbuis bevat, is zóó gekozen, dat dit geheel valt binnen de ruimte, waarover de temperatuur standvastig is. Binnen deze ruimte worden nu nog gebracht een blikken cylindertje, behoorende bij de roerinrichting (zie blz. 26) en een thermometer. De gebruikte thermometer is geheel binnen de bedoelde ruimte, zoodat correctie voor uitstekende kwikdraad onnoodig is: hij werd van te voren gecontroleerd door vergelijking met een door de Physisch-technische Reichsanstalt te Potsdam geverifieerde normaalthermometer. De verdeeling is in vijfde deelen van

graden en de aflezingen werden met behulp van eene loupe gedaan.

Ten einde de menging van de twee vloeistoffen van het mengsel te bevorderen werd gebruik gemaakt van eene electromagnetische roerinrichting, zooals die is aangegeven door A. VAN ELDIK (Zitt. Versl. der Kon. Acad. 29 Mei 1897), nadat tevergeefs beproefd was daarvoor gebruik te maken van permanente magneten. Daar de binnencylinder van de verdampingsbuis niet genoeg ruimte aanbood om hoefmagneten te bergen, en eene vergrooting van die ruimte met het oog op bezwaren, die dan wellicht bij de verwarming zich zouden voordoen, niet gewenscht was, werd dus eerst beproefd het roerdertje in de buis te bewegen door een krans van daarom geplaatste magneetstaafjes. Ofschoon deze magneten kort na de magnetisatie hun werk naar behooren deden, was reeds na korten tijd hunne sterkte zeer verminderd, waardoor ze niet meer in staat waren het roerdertje op te tillen.

De bovenvermelde electromagnetische roerinrichting werd nu als volgt aangebracht. Om den buitencylinder van het kookvat sluit de houten klos met

draadwindingen. Deze klos wordt op zijne plaats gehouden door 3 ringen aan zijn bovenkant, en evenveel aan den benedenkant, welke loopen over ijzeren geleiders. De geleiders zijn stevig bevestigd aan den houten klos, die op het stalen vat rust, en die door zijne wijze van bevestiging onbewegelijk blijft. Door de draadwindingen loopt een stroom geleverd door 2 Groves, die het blikken busje, dat zich binnen de verwarmingsbuis bevindt, en om de glazen persbuis sluit, magnetiseert. Het blikken busje is bekleed met flanel, om krassen tegen de glazen buis te voorkomen, en is bevestigd aan het koord, waarmede de draadklos kan worden op en neer bewogen. Het koord loopt over twee schijven, die aan een stevigen balk zijn bevestigd en draagt aan het andere uiteinde een tegenwicht. Het roerdertje in de buis bestaat uit een gemagnetiseerde stalen naald, gesmolten in een glazen capillair, die er juist om heen sluit, en waaraan twee kleine massieve glazen bolletjes zijn gesmolten, om het aankleven aan de wanden te voorkomen. Door op en neer bewegen van den draadklos, terwijl de stroom doorgaat, kan dus het roerdertje eveneens worden op en

neer bewogen. Ofschoon de draadklos, wanneer eenigen tijd achtereen geroerd was, merkbaar werd verwarmd, was van een nadeeligen invloed hiervan op de temperatuur van het mengsel niets te bemerken. De stroom werd bovendien verbroken, wanneer er niet geroerd behoefde te worden.

Nadat nu nog het gebied van constante temperatuur binnen het kookvat aan beide zijden met watten is afgesloten, is dus de toestel voor de waarnemingen gereed.

Het mengsel wordt dan eerst ongeveer op de temperatuur gebracht, waarbij de vloeistof homogeen wordt. Ruim een uur was hiervoor noodig. Daarna wordt onder voortdurend roeren de temperatuur verhoogd, totdat de vloeistof helder is geworden. Nu laat men de temperatuur weer dalen, tot een begin van troebeling optreedt. Onder voortdurend roeren wordt nu de temperatuur eenigen tijd constant gehouden, en eindelijk door kleinere temperatuur wijzigingen het punt bepaald, waarbij zich het begin der troebeling vertoont, en eveneens dat, waarbij de troebele vloeistof weer helder wordt. Van deze twee temperaturen, die hoogstens 0.2° verschilden werd de gemiddelde genomen.

Bij de mengsels, waarvan de samenstelling gelegen was dicht bij die van de kritische mengtemperatuur, werd boven de mengtemperatuur eene eigenaardige blauwachtige verkleuring waargenomen, en daar bleek, dat deze verkleuring wel degelijk aan de vloeistof zelve onder deze omstandigheden eigen was, deed zich de vraag voor, of misschien het optreden van dit verschijnsel als aanwijzing voor de splitsing in twee phasen moest worden genomen. Het gelukte mij evenwel niet het begin van deze verkleuring juist te bepalen, terwijl daarentegen bij eene bepaalde temperatuur het optreden van eene witte troebeling zeer scherp te zien was. Ter bepaling van de mengtemperatuur nam ik dus dit laatste verschijnsel.

Later is mij gebleken, dat Rothmund (l. c.) hetzelfde verschijnsel waargenomen heeft. Hij teekent aan, dat Guthrie (Phil. mag. (5) 18.504. 1884 ook reeds vroeger deze verkleuring waarnam, en zegt erover het volgende:

Dieselbe nimmt bei weiterer Temperatursteigerung ab, lässt sich aber oft 10° und manchmal noch höher über der kritischen Temperatur mit Sicher-

heit wahrnehmen, und verschwindet bei weiterem Erhitzen ganz allmählich, ohne dass es möglich ist, irgend einen bestimmten Punkt anzugeben, bei dem dies eintritt. Wenn die Lösung von einer Temperatur an, bei der sie nicht mehr opalisierte, langsam abgekühlt wurde, so beobachtete ich folgendes: Allmählich, ohne dass man irgend einen Anfangspunkt angeben könnte, zeigte sich ein leichter bläulicher Schleier über die Flüssigkeit gebreitet, der beim Abkühlen immer dichter und deutlicher wurde. Doch verlor dabei die Lösung ihre Durchsichtigkeit nicht, es konnten z. B. durch das Röhrhen die Teilstriche des Thermometers mit volständiger Schärfe gesehen werden. Bei weiterem Abkühlen trat dann, und zwar sehr präzis eine dicke milchige Trübung auf, und gleich darauf trennte sich die Lösung in zwei Schichten. Diese sonderbare Opaleszenz zeigte sich nur dann, wenn die Konzentration nicht weit von der kritischen entfernt war. Man könnte zunächst auf den Gedanken kommen, dass diese Opaleszenz durch Tröpfchen von minimaler Grösse hervorgerufen sei, und dass das erste Auftreten derselben als Punkt der beginnenden Abscheidung angesehen werden

müsse und nicht der zweite Punkt, bei dem die milchige Trübung und die Trennung in zwei Schichten auftrat. LEHMANN (Molekularphysik I. 614. Leipzig 1888) äussert sich in diesem Sinne: „Vermutlich treten die Tröpfchen, welche später die Trübing bedingen, zunächst so ungemein fein auf, dass sie nur ähnlich wie sehr feiner Wasserdunst, Diffraktionserscheinungen erzeugen, ohne den Durchgang des Lichtes im allgemeinen zu stören." Abgesehen davon, dass man für den Anfang der Opaleszenz gar keinen bestimmten Punkt angeben kann, und dass, wenn man dies annäherend versuchen wollte, die so erhaltenen Punkte gar nicht zu der übrigen Kurve passen würden, halte ich die Annahme, dass die Opaleszenz von bereits ausgeschiedenen feinen Tropfen herrührt, auf Grund folgender Ueberlegung für sehr unwahrscheinlich: Wie Lord KELVIN (Proc. Roy. Soc. Edinb. 7. 63. (1870) gezeigt hat, ist der Dampfdruck über einer Flüssigkeit von der Krümmung ihrer Oberfläche abhängig und wächst bei einer konvexen Oberfläche mit der Krümmung. Demnach müssen kleine Tropfen von grösseren aufgezehrt werden. Aehnlich liegen die

Verhältnisse bei Lösungen. Auf einem Wege, der dem von Warburg (Wied. Ann. 28. 394. 1886) zum Beweise des Lord Kelvin'schen Satzes eingeschlagenen ähnlich ist, lässt sich zeigen, dass kleine Tröpfchen leichter löslich sind als grosse. Es muss also eine Flüssigheit wenn sich kleine Tröpfchen aus ihr abscheiden, in Bezug auf grosse Tropfen übersättigt sein, und deshalb eine einmal eingetretene Abscheidung rasch zunehmen. Dies ist aber nicht der Fall, sondern erst weit unterhalb der Temperatur, bei der die Opaleszenz bemerkbar wird, tritt plötzlich eine sehr deutliche Trübung und gleich darauf eine Trennung in zwei Schichten ein. Diese sprungweise Art des Auftretens der Trübung steht mit den Forderungen der Theorie im Einklang. Ich halte also diesen Punkt und nicht den der beginnenden Opaleszenz, der sich gar nicht genau feststellen lässt, für den Punkt, wo die Abscheidung beginnt, und habe daher nur den ersteren bestimmt. Einen Versuch irgend einer anderen Erklärug der merkwürdigen Erscheinung wage ich nicht vorzubringen. Ganz ähnliche Beobachtungen, die ebenfalls noch sehr der Aufklärung bedürfen, sind übrigens

auch beim Dampf einer Flüssigkeit in der Nähe ihrer kritischen Temperatur gemacht worden.

Nadat nu op bovenvermelde wijze de mengtemperatuur bij normalen druk was bepaald, werd op dezelfde manier deze temperatuur bij verschillende drukkingen gezocht. De samendrukking had langzaam plaats, en steeds werd geruimen tijd gewacht, vóórdat de bepaling plaats had, ten einde fouten te vermijden, die door de warmteontwikkeling als gevolg van de volumeverkleining zouden kunnen ontstaan.

Het best blijkt de invloed van den druk, wanneer men zeer dicht bij de mengtemperatuur is. Ik bracht het mengsel daarvoor eerst even boven deze temperatuur, zoodat dus de vloeistof geheel helder zag. Nadat de temperatuur eenigen tijd standvastig gehouden was, werd de druk langzaam opgevoerd. Toen de druk op ongeveer 30 atmospheren was gekomen, vertoonde zich boven in de buis een klein wit wolkje, dat door roeren zich verspreidde over de geheele buis. Werd niet geroerd en de druk vergroot, dan werd het wolkje grooter en eindelijk vulde de troebeling

de geheele ruimte. Deze troebeling bleef, wanneer druk en temperatuur dezelfde werden gehouden, hetgeen bij lagere drukkingen ruim een uur lang gedaan werd. Bij hoogere drukkingen werd de druk weliswaar niet zóólang constant gehouden, om het gevaar voor het breken van de buis te verminderen, maar toch steeds lang genoeg om den invloed van temperatuursveranderingen te mogen buitensluiten.

Werd de druk weer op 1 atmosfeer teruggebracht, dan verdween de troebeling langzamerhand. Liet men bij hooge drukking deze plotseling op 1 atmosfeer dalen, dan werd het volgende waargenomen: eerst verdween de troebeling bijna geheel. Alleen boven in de buis bleef een wolkje over, dat dan plotseling grooter werd en daarop spoedig geheel wegging. Dit laatste weer optreden van de troebeling — dat echter zéér kort duurde — kan, naar ik meen, verklaard worden uit de afkoeling ten gevolge van de volumevergrooting. Op grond van het bovenstaande kunnen we dus besluiten dat voor het mengsel phenol-water de mengtemperatuur door verhooging van druk eveneens wordt verhoogd m.a.w.

de mengbaarheid neemt bij verhooging van druk af. Deze waarneming wordt bevestigd door de volgende proeven.

22 % $x = 0.05$

druk:	norm.	30	60	90	120	150	180 atm.
mengtemp.	66°.7	66°.7	66°.9	67°	67°.1	67°.2	67°.3

34.16 % $x = 0.09$

druk:	norm.	30	60	90	105	130 atm.
mengtemp.	67°.6	67°.6	67°.8	67°.8	68°	68°.1

37.60 % $x = 0.1$

druk:	norm.	60	90 atm.
mengtemp.	67°.3	67°.5	67°.7

47.05 % $x = 0.15$

druk:	norm.	60	90	120 atm.
mengtemp.	64°.8	65°.1	65°.3	65°.3

48.69 % $x = 0.15$

druk:	norm.	30	60	90	120	150 atm.
mengtemp.	65°	65°	65°.1	65°.2	65°.3	65°.5

54.21 % $x = 0.18$

druk:	norm.	30	60	90 atm.
mengtemp.	61°.2	61°.2	61°.3	61°.3

Bij deze opgaven is gegeven het percentage aan phenol, dat het mengsel bevat. De grootheid x, die erbij gegeven is, komt voor bij de theorie van het ψ-vlak, waarover in het volgende hoofdstuk zal

worden gesproken. Daarbij wordt nl. de samenstelling gegeven in de onderstelling, dat er van de ééne stof is $M_1\ (1-x)$ K.G. en van de andere $M_2\ x$ K.G., waarin M_1 en M_2 de getallenwaarde van de moleculairgewichten der twee stoffen zijn.

Nemen we dus hier voor de eerste stof water, dan is:

$$M_1 = 18 \quad \text{en} \quad M_2 = 94. \quad (C_6\,H_5\,OH).$$

De x kan dus worden berekend als p, het percentage aan phenol van het mengsel, is gegeven uit de volgende vergelijking:

$$\frac{94\,x}{18\,(1-x) + 94\,x} = \frac{p}{100}\,.$$

Naar aanleiding van bovenvermelde waarneming, dat de mengtemperatuur bij verhoogden druk daalt, zij nog opgemerkt, dat weliswaar de warmteontwikkeling bij de drukvermeerdering hier storend werkt, — wat dus door langdurig op temperatuur houden moet vermeden worden, — doch in tegengestelden zin dan de directe invloed van den druk, wat dus de zaak weer wat eenvoudiger maakt.

Verder blijkt, dat — voor 't geval de verandering

van de mengtemperatuur door den druk bij het mengsel water-aniline in denzelfden zin plaats heeft als hier gevonden is — DE KOWALSKI, door de wijze waarop hij zijne proeven deed, deze niet heeft kunnen opmerken. Immers, ook dan zou de vloeistof, die eenmaal troebel was, dit bij de drukvermeerdering blijven, terwijl eene verandering in den toestand moeilijk zou zijn waar te nemen.

HOOFDSTUK IV.

THEORETISCHE BESCHOUWINGEN.

Voor het bestudeeren van de waargenomen verschijnselen zal worden gebruik gemaakt van de theorie van het ψ-vlak. Terwijl voor deze theorie en voor de bij de ontwikkeling daarvan gebruikte notaties, die ook hier gevolgd zullen worden, wordt verwezen naar de daarop betrekking hebbende verhandeling (J. D. VAN DER WAALS, Theorie moléculaire d'une substance composée de deux matières différentes Arch. Neerl. T. 24 of Zittingsversl. Kon. Acad. 23 Febr. 1889), worden in 't kort enkele hoofdzaken van deze theorie in herinnering gebracht, waarvan bij 't volgende moet worden gebruik gemaakt.

Het ψ-vlak stelt voor: de vrije energie bij gegeven temperatuur uitgedrukt in de samenstelling (x) en het volume (V) van het mengsel. De coëxisteerende phasen worden gevonden door de punten te vinden op het oppervlak, die een zelfde raakvlak

hebben. Zijn er van deze punten, dan vertoont dus het oppervlak eene plooi, soms twee plooien. In het laatste geval is er eene plooi in de richting van de X-as, die aangeeft de coëxisteerende damp- en vloeistofphasen (dwarsplooi, premier pli), en eene waarvan de algemeene richting loopt //de de V-as (lengteplooi, second pli). Deze laatste plooi geeft aan: de vloeistofphasen, die met elkaar in evenwicht kunnen zijn.

De stabiele phasen worden gevonden op het gedeelte van 't oppervlak, dat van beneden gezien in alle richtingen convex is. De grens tusschen de stabiele en labiele phasen is de spinodale lijn, waarvan de differentiaal vergelijking is:

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}\right)_x - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}\right)^2 = 0.$$

De punten op 't labiele deel van 't oppervlak komen niet overeen met werkelijk bestaande toestanden, en hebben alleen theoretisch belang. In plaats van deze moet men dus, om eene voorstelling te krijgen van wat werkelijk wordt waargenomen,

zich een regelvlak denken, dat ontstaat door het raakvlak, dat 2 coëxisteerende phasen aangeeft, te laten rollen over het oppervlak. De punten waar dit raakvlak het oppervlak aanraakt heeten noden en vormen samen de connodale lijn. Wanneer de connodale lijnen der twee plooien elkaar snijden, zijn er 3 coëxisteerende phasen, ééne damp- en twee vloeistofphasen mogelijk, die dus door 3 punten worden aangegeven. Zoodra de x en V zoodanig gekozen zijn, dat men zich bevindt op het genoemde regelvlak, is dus de stof in 2 of 3 phasen gesplitst, waarvan de samenstelling en de verhouding op eenvoudige wijze wordt aangegeven door de afmetingen van het ψ-vlak (T. M. bldz. 26 e. v.).

De vraag naar den invloed van drukverandering op de samenstelling der phasen (T. M. bldz. 29 e.v.) kan nu worden beantwoord door het raakvlak te laten rollen over de connodale lijn van de lengteplooi. De daarbij plaats vindende veranderingen moeten voldoen aan de twee differentiaalvergelijkingen:

$$\left\{V_2 - V_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)_p\right\}\left\{\frac{dp}{dx_1} =\right.$$

$$= (x_2 - x_1)\frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2}\right)\cdot\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial V_1^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial V_1}\right)^2}{\left(\frac{\partial_2 \psi}{\partial V_1^2}\right)}. \quad (1)$$

en

$$\left\{V_2 - V_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)_p\right\}\left\{\frac{dp}{dx_2} =\right.$$

$$= (x_2 - x_1)\frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2}\right)\cdot\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial V_2^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2 \partial V_2}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial V_2^2}\right)}. \quad (2)$$

Door gebruik te maken van de functie ζ en van de opmerking, (over de grafische voorstelling van evenwichten door middel van de ζ-functie J. D. v. D. Waals Versl. K. A. 1897, bldz. 209 e. v.) dat de vorm $V_2 - V_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)_p$ voorstelt de volume vermindering, die tot stand komt, als eene moleculaire hoeveelheid van de tweede phase naar de eerste overgaat, worden deze vergelijkingen eenvoudiger aldus:

$$V_{2.1}\frac{dp}{dx_1} = (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}. \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

en

$$-V_{1.2}\frac{dp}{dx_1} = (x_2 - x_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_2^2} \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Zoolang men zich nu bevindt op het convexe deel van 't oppervlak zijn $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^2}$ en $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_2^2}$ positief. Onderstelt men verder, dat $x_2 > x_1$, dan zijn dus de tweede leden dezer vergelijking pos.. Aangezien verder V_1 en V_2 beide vloeistofvolumes zijn, en dus weinig van elkaar verschillen, is:

$$V_2 = V_1 + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)_p + \frac{(x_2 - x_1)^2}{2}\left(\frac{\partial^2 V_1}{\partial x_1^2}\right)_p + \text{enz.} \quad (5)$$

$$V_1 = V_2 + (x_1 - x_2)\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)_p + \frac{(x_1 - x_2)^2}{2}\left(\frac{\partial^2 V_2}{\partial x_2^2}\right)_p + \text{enz.} \quad (6)$$

Uit (5) volgt bij benadering:

$$V_{2.1} = V_2 - V_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)_p = \frac{(x_2 - x_1)^2}{2}\left(\frac{\partial^2 V_1}{\partial x_1^2}\right)_p \quad (7)$$

en evenzoo uit (6)

$$-V_{1.2} = V_2 - V_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)_p = -\frac{(x_2 - x_1)^2}{2}\left(\frac{\partial^2 V_2}{\partial x_2^2}\right)_p \quad (8)$$

Hieruit blijkt dus, dat $\frac{dp}{dx_1}$ en $\frac{dp}{dx_2}$ een tegengesteld tee-

ken zullen hebben als het teeken van $\left(\frac{\partial^2 V_1}{\partial x_2^2}\right)_p$ en $\left(\frac{\partial^2 V_2}{\partial x_2^2}\right)_p$ hetzelfde is, terwijl het omgekeerde ook waar is.

Onderstellen we, dat we zijn in de buurt van het plooipunt. Daar $x_2 > x_1$ en in 't plooipunt $x_2 = x_1$ is, zullen dus dx_2 en dx_1 een tegengesteld teeken moeten hebben, terwijl dp hetzelfde teeken heeft voor beide noden, en dus krijgen $\frac{dp}{dx_1}$ en $\frac{dp}{dx_2}$ een tegengesteld teeken.

Uit de proeven is gebleken, dat drukvermeerdering het verschil in samenstelling van de phasen grooter doet worden, dus is $\frac{dp}{dx_2}$ pos. en $\frac{dp}{dx_1}$ negatief.

Daaruit volgt dus, dat in de buurt van het plooipunt $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)$ op de connodale lijn neg. moet zijn, en dus ook in het plooipunt zelf.

Wanneer men de punten op het ψ-vlak zoekt, waarvoor p constant is (isopiest), dan wordt de projectie van deze punten op het $x\,V$-vlak eene lijn, waarvan de kromming bepaald wordt door $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_p$. Is nl. dit differentiaal quotient neg., dan zal deze lijn hare holle zijde naar de x-as keeren. In het

plooipunt is dit hier, zooals we zagen, het geval, en daar de isopiest en de connodale lijn in het plooipunt dezelfde kromming hebben (J. P. KUENEN, Invloed van de zwaartekracht op de kritische verschijnselen van enkelvoudige stoffen en van mengsels Versl. K. Ak. Mei 1895, blz. 41) blijkt hieruit, dat de connodale lijn van de lengteplooi voor het onderzochte mengsel hare opening keert naar de x-as. Deze conclusie volgt trouwens ook uit het feit dat $\frac{dp}{dx_2}$ pos. en $\frac{dp}{dx_1}$ neg. is.

Het is nu verder van belang na te gaan, welke verandering de plooi zal ondergaan bij temperatuursverhooging. De hierop betrekking hebbende discussie ontleen ik aan eene onuitgegeven aanteekening van Prof. VAN DER WAALS, waarvan Z.H.G. mij welwillend toestond gebruik te maken.

Stelt men zich voor twee noden op een ψ-vlak bij de temperatuur $T(\psi_1, V_1, x_1$ en $\psi_2, V_2, x_2)$, en denkt men zoodanige verandering, dat men komt in 2 noden van het ψ-vlak voor $T + dt$. De betrekking, die dan bestaan moet tusschen dt, dV en

dx wordt nu weer gevonden door gebruik te maken van de bekende eigenschap, dat voor coëxisteerende phasen de thermodynamische potentialen gelijk moeten zijn.

Noemt men deze potentialen voor de twee eerste noden ζ_1 en ζ_2, en voor de twee andere $\zeta_1 + d\zeta_1$ en $\zeta_2 + d\zeta_2$, dan is dus

$$\zeta_1 = \zeta_2, \quad \zeta_1 + d\zeta_1 = \zeta_2 + d\zeta_2 \quad \text{dus} \quad d\zeta_1 = d\zeta_2.$$

Verder is:

$$\zeta = \psi + pV = M_1 \mu_1 (1-x) + M_2 \mu_2 x$$

of

$$\psi + pV = M_1 \mu_1 + x (M_2 \mu_2 - M_1 \mu_1)$$

dus

$$\psi + pV = M_1 \mu_1 + x \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{V.T.}$$

Hieruit volgt:

$$d\zeta = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{V.T} dx + \left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_{x.T} dV + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_{V.x} dt +$$

$$+ p\,dV + V\,dp = d.M_1 \mu_1 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{V.T.} dx + x.d.\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{V.T.}$$

Merken we nu op, dat:

$$p = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_{x.T} \quad \text{en} \quad \eta = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_{x.V}$$

dan vindt men:

$$d\zeta_2 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x_2}\right)_{V.T} dx_2 - \eta_2\, dt - V_2 d\left(\frac{\partial\psi}{\partial V_2}\right)_{x.T.} = d\, M_1\, \mu_1 + \\ + \left(\frac{\partial\psi}{\partial x_2}\right)_{V.T.} dx_2 + x_2 d\left(\frac{\partial\psi}{\partial x_2}\right)_{V.T.}$$

$$d\zeta_1 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x_1}\right)_{V.T} dx_1 - \eta_1\, dt - V_1 d\left(\frac{\partial\psi}{\partial V_1}\right)_{x.T} = d\, M_1\, \mu_1 + \\ + \left(\frac{\partial\psi}{\partial x_1}\right)_{V.T.} dx_1 + x_1 d\left(\frac{\partial\psi}{\partial x_1}\right)_{V.T.}$$

Trekt men nu deze verg. van elkaar af en neemt men in aanmerking, dat

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial V_2}\right)_{x.T} = \left(\frac{\partial\psi}{\partial V_1}\right)_{x.T} \text{ en } \left(\frac{\partial\psi}{\partial x_2}\right)_{VT} = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x_1}\right)_{V.T},$$

dan vindt men:

$$-(\eta_2 - \eta_1)\, dt - (V_2 - V_1)\, d\left(\frac{\partial\psi}{\partial V}\right)_{x.T} = (x_2 - x_1)\, d\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{V.T}$$

of

$$-(\eta_2 - \eta_1)\, dt = (V_2 - V_1)\left\{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial V_1^2}\right) dV_1 + \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\, \partial V_1}\right) dx_1 + \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial V \partial t}\right) dt \right\} + \\ + (x_2 - x_1)\left\{\left(\frac{\partial_2\psi}{\partial x_1^2}\right) dx_1 + \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1 \partial V_1}\right) dV_1 + \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\, \partial t}\right) dt \right\} \quad (9)$$

Nu is

$$-\eta = \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_{x.\,V}$$

dus

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x\,\partial t} = -\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)_{V.\,T.} \quad \text{en} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial V\,\partial t} = -\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{x.\,T.}$$

Dit gesubstitueerd in (9) geeft:

$$-\left\{\eta_2 - \eta_1 - (V_2 - V_1)\left(\frac{\partial \eta}{\partial V}\right)_{x.\,T} - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)_{V.T}\right\} dt =$$

$$= (V_2 - V_1)\left\{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial {V_1}^2}\right) dV_1 + \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1\,\partial V_1}\right) dx_1\right\} +$$

$$+ (x_2 - x_1)\left\{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial {x_1}^2}\right) dx_1 + \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1\,dV_1}\right) \partial V_1\right\} . \quad . \quad (10)$$

Uit deze verg. leiden we eene andere af, waarin inplaats van de entropie de energie voorkomt.

$$\varepsilon = \psi + T\eta \ ,$$

dus

$$d\varepsilon = T\,d\eta + \left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_{x.\,T} dV + \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{V.\,T} dx$$

of

$$T\,d\eta = d\varepsilon - \left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_{x.\,T} dV - \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{V.\,T} dx \ ,$$

waaruit volgen de drie verg.:

$$T(\eta_2-\eta_1) = \varepsilon_2-\varepsilon_1-(V_2-V_1)\left(\frac{\partial\psi}{\partial V_1}\right)_{x.\,T} - (x_2-x_1)\left(\frac{\partial\psi}{\partial x_1}\right)_{V.\,T} \quad (11)$$

$$T(x_2-x_1)\,T\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_1}\right)_{V.\,T} = -(x_2-x_1)\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_1}\right)_{V.\,T} + (x_2-x_1)\left(\frac{\partial\psi}{\partial x_1}\right)_{V.\,T} \quad (12)$$

$$-(V_2-V_1)\,T\left(\frac{\partial\eta}{\partial V_1}\right)_{x.\,T} = -(V_2-V_1)\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial V_1}\right)_{x.\,T} + (V_2-V_1)\left(\frac{\partial\psi}{\partial V_1}\right)_{x.\,T} \quad (13)$$

optellen

$$T\left\{\eta_2-\eta_1-(x_2-x_1)\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_1}\right)_{V.\,T}-(V_2-V_1)\left(\frac{\partial\eta}{\partial V_1}\right)_{x.\,T}\right\} = \varepsilon_2-\varepsilon_1-(x_2-x_1)\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_1}\right)_{V.\,T}-(V_2-V_1)\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial V_1}\right)_{x.\,T} \quad (14)$$

Het tweede lid van (14) heeft eene bizondere beteekenis. Stel nl. dat men naast elkaar heeft M moleculen van de éérste phase en m van de tweede phase. Stel verder, dat men deze m moleculen van de 2e naar de 1e phase laat overgaan, terwijl men volumen en temperatuur dezelfde laat. Men heeft dan na deze verandering $M + m$ moleculen, die eene

homogene phase vormen, waarvan het moleculair volumen V en de samenstelling x gesteld wordt.

Daar het aantal moleculen van de tweede stof vóór en na den overgang 't zelfde is, heeft men:

$$M x_1 + m x_2 = (M + m) x \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Het volumen is hetzelfde gebleven, dus:

$$M V_1 + m V_2 = (M + m) V \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Uit (16) volgt:

$$m V_2 = M (V - V_1) + m V$$

of

$$m (V_2 - V_1) = (M + m) (V - V_1)$$

of:

$$V = V_1 + \frac{m}{M + m} (V_2 - V_1) . \quad . \quad . \quad (17)$$

Evenzoo volgt uit (15):

$$x = x_1 + \frac{m}{M + m} (x_2 - x_1)$$

Onderstelt men nu M zeer veel grooter dan m, d.w.z. dat de eerste phase oorspronkelijk in grooten overmaat aanwezig was, dan worden de uitdrukkingen

$$\frac{m}{M+m}(V_2 - V_1) \quad \text{en} \quad \frac{m}{M+m}(x_2 - x_1)$$

zeer klein.

Dit wil dus zeggen, dat de nieuw ontstane phase in volumen en samenstelling zeer weinig verschilt van de vroegere eerste phase.

Stelt men nu verder door ε en ε_2, resp. voor: de energie nà de verandering en de energievermindering per molecule, die het gevolg van deze verandering was, dan heeft men:

$$m\,\varepsilon_{21} = M\,\varepsilon_1 + m\,\varepsilon_2 - (M+m)\,\varepsilon.$$

Daar we nu vonden, dat x en V zeer weinig van x_1 en V_1 verschillen, mag men schrijven:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{m}{M+m}(x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial x_1}\right)_V + \frac{m}{M+m}(V_2 - V_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial V_1}\right)_x +$$

$$+ \frac{m^2}{(M+m)^2}\Big\{(x_2-x_1)^2\left(\frac{\partial^2 \varepsilon_1}{\partial x_1^2}\right)_V + 2(x_2-x_1)(V_2-V_1)\left(\frac{\partial^2 \varepsilon_1}{\partial x_1 \partial V_1}\right) +$$

$$+ (V_2 - V_1)^2\left(\frac{\partial^2 \varepsilon_1}{\partial V_1^2}\right)_x\Big\} + \text{enz.}$$

Noemen we deze laatste term $\frac{m^2}{(M+m)^2}\Delta_2$, dan

wordt dus:

$$m\varepsilon_{21} = M\varepsilon_1 + m\varepsilon_2 - (M+m)\,\varepsilon_1 - m\,(x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial x_1}\right)_V +$$

$$- m\,(V_2 - V_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial V_1}\right)_x - \frac{m^2 \times \Delta_2}{M+m} - \text{enz.}$$

of

$$\varepsilon_{21} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial x_1}\right)_V - (V_2 - V_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial V_1}\right)_x +$$

$$- \frac{m \times \Delta_2}{M+m} \text{ enz.}$$

Nemen we hierin M oneindig, dan wordt:

$$\varepsilon_{21} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial x_1}\right)_V - (V_2 - V_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial V_1}\right)_x . \quad (18)$$

Deze uitdrukking, die gelijk is aan het tweede lid van (14), stelt dus voor: de vermindering van energie, wanneer eene moleculaire hoeveelheid van de 2e phase naar de 1e phase overgaat, terwijl daarbij temperatuur en volumen constant blijven, en mits de 1e phase in groote overmaat voorhanden zij. Zetten we nu het eerste lid van (18) in de plaats van het tweede lid van (14), dan volgt dus uit (10):

$$\frac{-\varepsilon_{21}}{T}\,dt = (V_2 - V_1)\left\{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial V_1^2}\right)dV_1 + \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\partial V_1}\right)dx_1\right\} +$$

$$+ (x_2 - x_1)\left\{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}\right)dx_1 + \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\partial V_1}\right)dV_1\right\} \quad . \quad . \quad (19)$$

Neemt men dan dV_1 en dx_1 zoodanig, dat men gaat in de richting van de andere node, dan is dus:

$$\frac{dV_1}{V_2 - V_1} = \frac{dx_1}{x_2 - x_1} .$$

De verg. (19) kan nu aldus getransformeerd worden:

$$\frac{-\varepsilon_{21}}{T}\,dt = (x_2 - x_1)\,dx_1\left[\frac{V_2 - V_1}{x_2 - x_1}\cdot\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial V_1^2}\right)\cdot\frac{dV_1}{dx_1} +\right.$$

$$\left. + \frac{V_2 - V_1}{x_2 - x_1}\cdot\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\,\partial V_1}\right) + \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\,\partial V_1}\right)\cdot\frac{dV_1}{dx_1} + \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}\right)\right]$$

of

$$\frac{-\varepsilon_{21}}{T}\,dt = (x_2 - x_1)\,dx_1\left[\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial V_1^2}\right)\cdot\frac{dV_1^2}{dx_1^2} +\right.$$

$$\left. + 2\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\,\partial V_1}\right)\cdot\frac{dV_1}{dx_1} + \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}\right)\right]$$

of

$$\frac{-\varepsilon_{21}}{T}\,dt = \frac{x_2 - x_1}{dx_1}\left[\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial V_1^2}\right)dV_1^2 +\right.$$

$$\left. + 2\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\,\partial V_1}\right)dx_1\,dV_1 + \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}\right)dx_1^2\right] \quad . \quad . \quad (20)$$

Voor het geval, dat de beschouwde phasen stabiel zijn, is de uitdrukking tusschen haakjes pos. en daar we de verandering niet alleen in de richting van de lijn der noden, maar ook naar de andere toe laten plaats hebben, hebben $x_2 - x_1$ en dx_1 hetzelfde teeken. In dit geval is dus het product $-\varepsilon_{21}\, dt$ altijd positief, en hangt dus het teeken van dt af van dat van ε_{21}.

Om nu het teeken van

$$\varepsilon_{21} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial x_1}\right)_V - (V_2 - V_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial V_1}\right)_x$$

na te gaan wordt gebruik gemaakt van de betrekking:

$$\varepsilon = -\frac{a_x}{V} .$$

Deze betrekking steunt op de bekende toestandsvergelijking voor een mengsel van 2 stoffen (T. M. blz. 5). Weggelaten zijn constanten, die toch bij de berekening van ε_{21} weer uitvallen.

$$\varepsilon = -\frac{a_x}{V} = -\frac{a_1 (1-x)^2 + 2\, a_{12}\, x\, (1-x) + a_2\, x^2}{V} =$$

$$= -\frac{a_1 + 2x\,(a_{12} - a_1) + x^2\,(a_1 + a_2 - a_{12})}{V} .$$

Stel hierin

$$a_1 = \alpha \qquad a_{12} - a_1 = \beta \qquad a_1 + a_2 - a_{12} = \gamma,$$

dan wordt

$$\varepsilon = -\frac{\alpha + 2\beta x + \gamma x^2}{V_1},$$

en dus

$$\varepsilon_2 = -\frac{\alpha + 2\beta x_2 + \gamma x_2^2}{V_2}; \quad \varepsilon_1 = -\frac{\alpha + 2\beta x_1 + \gamma x_1^2}{V_1}$$

$$(V_2 - V_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial V_1}\right)_x = (V_2 - V_1)\,\frac{\alpha + 2\beta x_1 + \gamma x_1^2}{V_1^2};$$

$$(x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial x_1}\right)_V = -\frac{x_2 - x_1}{V_1}(2\beta + 2\gamma x_1)$$

dus is:

$$\varepsilon_{21} = -\frac{\alpha + 2\beta x_2 + \gamma x_2^2}{V_2} + \frac{\alpha + 2\beta x_1 + \gamma x^2{}_1}{V_1} +$$

$$-\left(\frac{V_2}{V_1^2} - \frac{1}{V_1}\right)(\alpha + 2\beta x_1 + \gamma x_1^2) + 2(x_2 - x_1)\frac{\beta + \gamma x_1}{V_1}.$$

Dit gerangschikt naar α, β en γ geeft:

$$\varepsilon_{21} = -\alpha\left(\frac{x_2^2}{V_2} - \frac{2}{V_1} + \frac{V_2}{V_1^2}\right) - 2\beta\left(\frac{x_2}{V_2} - \frac{2x_1}{V_1} + \frac{V_2 x_1}{V_1^2} - \frac{x_2 - x_1}{V_1}\right) +$$

$$-\gamma\left\{\frac{x_2^2}{V_2} - \frac{2x_1^2}{V_1} + \frac{V_2 x_1^2}{V_1^2} - \frac{2(x_2 - x_1)x_1}{V_1}\right\} =$$

$$= -\alpha\frac{(V_2-V_1)^2}{V_1^2\,V_2} - 2\beta\left\{\frac{x_2}{V_2}\left(1-\frac{V_2}{V_1}\right)-\frac{x_1}{V_1}\left(1-\frac{V_2}{V_1}\right)\right\}+$$

$$-\gamma\left\{\frac{x_2^2}{V_2}-\frac{2\,x_1\,x_2}{V_1}+\frac{V_2\,x_1^2}{V_1^2}\right\}=$$

$$=-\alpha\frac{(V_2-V_1)^2}{V_1^2\,V_2}+2\beta\frac{V_2-V_1}{V_1}\left(\frac{x_2}{V_2}-\frac{x_1}{V_1}\right)-\gamma V_2\left(\frac{x_2}{V_2}-\frac{x_1}{V_1}\right)^2=$$

$$=-a_1\frac{(V_2-V_1)^2}{V_1^2\,V_2}+2\,(a_{12}-a_1)\frac{V_2-V_1}{V_1}\left(\frac{x_2}{V_2}-\frac{x_1}{V_1}\right)+$$

$$-(a_1+a_2-2\,a_{12})\,V_2\left(\frac{x_2}{V_2}-\frac{x_1}{V_1}\right)^2$$

Uit deze laatste verg. volgt:

$$\varepsilon_{21}V_1=-\frac{a_1(V_2-V_1)^2}{V_2\,V_1}+2(a_{12}-a_1)(V_2-V_1)\left(\frac{x_2}{V_2}-\frac{x_1}{V_1}\right)+$$

$$-(a_1+a_2-2\,a_{12})V_2\quad V_1\left(\frac{x_2}{V_2}-\frac{x_1}{V_1}\right)^2$$

Verwisselt men in deze vergelijking de indices (behalve die der a's, omdat deze op de twee stoffen en niet op de phasen betrekking hebben), dan blijkt dat $\varepsilon_{21}.V_1=\varepsilon_{12}.V_2$ en daar V_1 en V_2 beide positief zijn, moeten dus ε_{21} en ε_{12} hetzelfde teeken heb-

ben. Hieruit volgt dat de gevolgtrekking, die men over het teeken van de energievermindering zal maken voor beide noden dezelfde moet zijn. Daaruit weer volgt, dat dus ook voor deze beide noden het teeken van dt hetzelfde zal moeten zijn.

Uit $\varepsilon_{21} V_1 = \varepsilon_{12} V_2$ volgt: $\frac{\varepsilon_{21}}{V_2} = \frac{\varepsilon_{12}}{V_1}$

$$\frac{-\varepsilon_{21}}{V_2} = a_1 \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)^2 +$$

$$+ 2\,(a_{12} - a_1)\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)\left(\frac{x_1}{V_1} - \frac{x_2}{V_2}\right) +$$

$$+ (a_1 + a_2 - 2\,a_{12})\left(\frac{x_1}{V_1} - \frac{x_2}{V_2}\right)^2$$

Deze vorm gerangschikt naar a_1, a_{12} en a_2:

$$\frac{-\varepsilon_{21}}{V_2} = a_1 \left\{\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)^2 - 2\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)\left(\frac{x_1}{V_1} - \frac{x_2}{V_2}\right) +\right.$$

$$\left. + \left(\frac{x_1}{V_1} - \frac{x_2}{V_2}\right)^2\right\} + 2\,a_{12}\left\{\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)\left(\frac{x_1}{V_1} - \frac{x_2}{V_2}\right) +\right.$$

$$\left. - \left(\frac{x_1}{V_1} - \frac{x_2}{V_2}\right)^2\right\} + a_2 \left(\frac{x_1}{V_1} - \frac{x_2}{V_2}\right)^2 =$$

$$= \frac{a_1 (1 - x_1)^2 + 2\,a_{12}\, x_1 (1 - x_1) + a_2 {x_1}^2}{{V_1}^2} +$$

$$+\frac{a_1(1-x_2)^2+2a_{12}x_2(1-x_2)+a_2x_2^2}{V_2^2}+$$

$$-2\frac{a_1(1-x_1)(1-x_2)+a_2x_1x_2+a_{12}x_1(1-x_2)+a_{12}x_2(1-x_1)}{V_1V_2}.$$

Wanneer men nu in aanmerking neemt, dat: $a_x = a_1(1-x)^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_2x^2$, dan blijkt, dat de teller van de eerste van deze breuken wordt verkregen door in den vorm a_x voor x de waarde x_1 te schrijven. De eerste breuk kan men dus schrijven $\frac{a_{x_1}}{V_1^2}$ en evenzoo de tweede $\frac{a_{x_2}}{V_2^2}$.

Noemen we deze breuken respectievelijk K_1 en K_2, dan is K_1 de kracht, waarmede de grenslaag van de eerste phase naar binnen wordt getrokken, en K_2 hetzelfde voor de tweede phase. Deze krachten gaan de menging tegen. Echter werken er nog andere krachten. Gaan we deze na voor de grenslaag van de eerste phase, dan blijken er vier te zijn n.l.:

1. De aantrekking van de moleculen van de eerste stof door die van de eerste stof in de tweede phase. Nu is er van de eerste stof in de eerste phase

$\frac{1 - x_1}{V_1}$ gr., en in de tweede phase $\frac{1 - x_2}{V_2}$ gr. dus is de aantrekking: $\frac{a_1 (1 - x_1)(1 - x_2)}{V_1 V_2}$.

2. De aantrekking van de moleculen van de eerste stof door die van de tweede stof in de tweede phase is evenzoo: $\frac{a_{12} (1 - x_1) x_2}{V_1 V_2}$.

3. De aantrekking van de moleculen van de tweede stof door die van de tweede stof in de tweede phase: $\frac{a_2 x_1 x_2}{V_1 V_2}$.

4. De aantrekking van de moleculen van de tweede stof door die van de eerste stof in de tweede phase: $\frac{a_{12} (1 - x_2) x_1}{V_1 V_2}$.

Noemt men de som van deze 4 krachten, die juist de menging bevorderen K_{12}, dan wordt dus:

$$\frac{- \varepsilon_{21}}{V_2} = K_1 + K_2 - 2 K_{12}.$$

Volgens het voorgaande is $K_1 - K_{12}$ de totale kracht, die de grenslaag van de eerste phase naar binnen trekt m. a. w. de menging tegengaat, terwijl $K_2 - K_{12}$ hetzelfde voorstelt voor de tweede phase.

Aangezien we 't geval onderstellen, dat er werkelijk splitsing in twee phasen blijft, moet:

$$K_1 - K_{12} > 0 \text{ en } K_2 - K_{12} > 0 \text{ zijn.}$$

Telt men deze twee uitdrukkingen op, dan is:

$$K_1 + K_2 - 2K_{12} > 0 \text{ dus } \frac{-\varepsilon_{21}}{V_2} > 0 \text{ of } -\varepsilon_{21} > 0$$

Er is dus bij menging positieve energiewinst. Hierbij zij nog opgemerkt, dat $-\varepsilon_{21}$ alleen dan zeker > 0 is, wanneer de energie alleen afhangt van den moleculairen druk. Het geval zou zich echter kunnen voordoen, dat deze nog van andere omstandigheden afhankelijk was. Onderstelt men b.v. twee water-aetherphasen naast elkaar, en denkt men dat in ééne van deze het water voorkomt in een toestand, waarbij zich moleculen hebben geassocieerd, terwijl in de andere de watermoleculen afzonderlijk zijn. Brengt men nu eene hoeveelheid van de 1e phase naar de 2e phase over, dan is daarbij energiewinst, doordat de molecule-complexen uit elkaar gaan. Doet men het tegenovergestelde, dan heeft echter juist associatie plaats, wat dan energieverlies

zou geven. In het laatste geval zou de som van de energie veranderingen negatief kunnen zijn. Het zou dan mogelijk kunnen zijn, dat ε_{21} en ε_{12} verschillend teeken hadden.

Onderstellende, dat deze storing niet optreedt, mogen we zeggen, dat ε_{21} negatief is, en dus volgt dan uit verg. (20), dat voor stabiele phasen dt positief zal zijn. Dit wil zeggen, dat wanneer men zich beweegt van 2 noden naar 2 andere op een volgend ψ-vlak, waarvan de projectie op het xV-vlak valt *binnen* de projectie op het xV-vlak van de connodale lijn behoorende bij het eerste paar, het tweede ψ-vlak behoort bij eene hoogere temperatuur. Anders gezegd: verhoogt men de temperatuur, dan zal telkens de projectie van eene connodale lijn binnen die van eene vorige liggen. Bij het hier onderzochte mengsel is nu gebleken, dat de lengteplooi bij het plooipunt de holle zijde naar de x-as keert. Bij temperatuursverhooging zal dus de projectie van de connodale lijn zich verplaatsen in de richting van de kleine volumes. Vertoont de lengteplooi geen 2e plooipunt aan de zijde der kleine volumes, dan zal de plooi langzamerhand van

het oppervlak afschuiven. Is er wel een tweede plooipunt aan de zijde der kleine volumina, dan verwijdert zich de connodale van de lengteplooi van die van de dwarsplooi en de lengteplooi trekt zich bovendien samen.

Gaan we thans na of de bovenstaande beschouwingen van het ψ-vlak in staat zijn de waargenomen verschijnselen weer te geven.

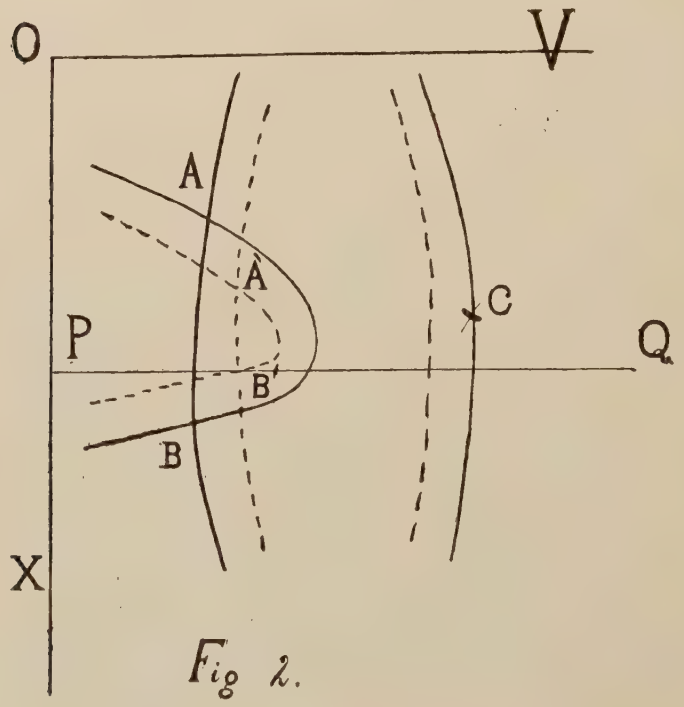


Fig 2.

Zij ABC (fig. 2) de connodale lijn van de dwarsplooi, AB die van de lengteplooi bij de temp. T., en zijn de gestippelde lijnen bij deze zelfde lijnen de temperatuur $T+dt$. Wordt de x van het mengsel voorgesteld door OP, dan is PQ de doorsnede van het vlak $X=OP$ met het VX-vlak. Stel nu we bevinden ons op de lijn PQ binnen $\triangle ABC$, dan zijn er 2 vloeistofphasen en 1 gasphase coëxisteerend (T. M. blz. 27). Wordt het volume verkleind, dan vermindert de gasphase, en deze is verdwenen, wanneer men gekomen is in het punt waar de rechten AB en PQ elkaar snijden. Dit is het punt overeenkomende met den toestand, wanneer in de proefbuis het mengsel verwarmd wordt. Immers daarbij werd het optreden van de gasphase door de wijze van vullen zoo goed als belet. Wordt nu de temp. verhoogd, dan veranderen de twee plooien zoodanig, dat hunne connodale lijnen zich naar binnen verplaatsen. Dit heeft tengevolge, dat de punten A en B naar elkaar toekomen en op 't oogenblik, dat ze in den stand $A'B'$ zijn gekomen, waarbij B' in PQ valt, is eene der twee vloeistofphasen verdwenen. Het mengsel ziet dan weer helder. Verhoogt men daarentegen den druk,

dan komt men weer op het regelvlak van de lengteplooi: de vloeistof is opnieuw troebel geworden, er zijn twee vloeistofphasen. Om nu van deze weer ééne te laten verdwijnen moet de temperatuur nogmaals verhoogd worden en wel tot de projectie van het verplaatste punt B samenvalt met het punt waar we nu op de lijn PQ zijn.

Het bovenstaande geldt zoolang we beneden de kritische mengtemperatuur zijn.

Bij het temperatuurverhoogen komen de punten A en B naar elkaar toe, en eindelijk zullen ze samenvallen. Daar echter A en B coëxisteerende punten voorstellen zullen deze samenvallen in het plooipunt van de lengteplooi, terwijl de connodale lijn van deze tevens raakt aan die van de dwarsplooi. (zie ook D. J. Korteweg: La théorie générale des plis etc. Arch. Néerl. T. 24). Daar het raakpunt het plooipunt is, zal tevens de spinodale lijn van de lengteplooi aan de connodale lijn de dwarsplooi raken. Bij deze temperatuur zijn er geen twee coëxisteerende vloeistofphasen meer tegelijk met eene gasphase bestaanbaar. Er juist beneden kan het weer wel. De temperatuur, die

we nu hebben is die, welke de kritische mengtemperatuur is genoemd.

Boven deze temperatuur hebben de beide connodale lijnen geen enkel punt meer gemeen: de vloeistoffen mengen zich dus onder normalen druk in alle verhoudingen. Om weer twee vloeistofphasen te krijgen, zou men den druk moeten opvoeren, totdat men kwam op het regelvlak van de lengteplooi: er is dan geen gasphase meer met de vloeistofphasen tegelijk bestaanbaar.

Merken we nog op, dat voor een onderzoek naar het aanwezig zijn van een tweede plooipunt nl. aan de zijde der kleinere volumes, de druk nog meer verhoogd zou moeten worden. Voor dit plooipunt blijven gelden de beschouwingen op blz. 31 T. M.

De punten A en B van fig. 2 geven telkens voor eene bepaalde temperatuur twee punten aan van de door ALEXEJEW geteekende oplosbaarheidslijnen. Uit het gedrag van de plooi bij hooger temperatuur blijkt nu tevens, dat de aanname van eene continue lijn in overeenstemming is met de hier ontwikkelde theorie. Er is dus geen reden om aan te nemen de onderstelling door AIGNAN en DUGAS ontwikkeld, dat de oplosbaarheidslijn zoude bestaan uit twee afzonder-

lijke takken, die elkaar in het plooipunt zouden snijden.

Het is misschien niet overbodig ten slotte erop te wijzen, dat we naar aanleiding van het vorige mogen spreken van eene verandering van de kritische mengtemperatuur, en de temperatuur, die gewoonlijk met dien naam genoemd wordt, eenvoudig een bijzonder geval voorstelt. Immers, we kunnen zeggen, dat eene stof in de kritische omstandigheden verkeert, wanneer zij is in eene homogene phase, doch bij eene kleine verandering zich in twee bijna aan elkander gelijke phasen splitst. Dit blijft hier het geval voor de vloeistofphasen ook boven de kritische temperatuur der 3 phasen. De kritische omstandigheden worden nu telkens aangewezen door het plooipunt, en het is praktisch mogelijk door drukverhooging deze te voorschijn te roepen. Theoretisch zou men ook kritische omstandigheden kunnen aanwijzen bij temperaturen, beneden die van de 3 phasen, als nl. de 2 plooien elkaar snijden. Men zou echter bij volumenvergrooting, noodig om deze te verwezenlijken, komen op het raakvlak der 3 coëxisteerende phasen en het eenig gevolg zoude zijn, dat de dampphase toenam.

HOOFDSTUK V.

DE DAMPSPANNING.

In het voorgaande werd reeds melding gemaakt van de isopiesten (lijnen van constanten druk) op het ψ-vlak, en herinnerd aan de eigenschap, dat eene van deze de connodale lijn van de lengteplooi in het plooipunt aanraakt, terwijl in dit raakpunt de kromming der beide lijnen naar denzelfden kant gericht is. Verder vonden we op blz. 30, dat voor alle punten van de connodale lijn van de lengteplooi (mits in de nabijheid van het plooipunt gelegen) $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)$ neg. moet zijn, terwijl 2 noden op eenzelfde isopiest moeten gelegen zijn.

Zij nu in fig. 3 *ABF* de connodale lijn en S_1S_2 de spinodale lijn van de dwarsplooi, terwijl *BPE* en *CPD* dezelfde lijnen voor de lengteplooi voorstellen. De isopiest van het plooipunt zal dan ongeveer het beloop hebben, dat door de lijn p_1 wordt

voorgesteld. Nemen we een isopiest, waarvoor de druk iets kleiner is, dan zullen we deze kunnen voorstellen door p_0. Bewegen we ons nu in de richting FA van het punt F uit, dan blijkt, dat we gaan naar die punten, waar de druk grooter is. Bij deze beweging is dus $\frac{dp}{dx_1}$ positief, daar ook dx_1 positief is.

Nu geldt voor $\frac{dp}{dx_1}$ de vergelijking:

$$V_{2.1}\frac{dp}{dx_1} = (x_2 - x_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial {x_1}^2},$$

waarbij de index 2 betrekking heeft op de damp-phase, en de index 1 op de vloeistofphase (T. M. bldz. 15).

In deze verg. is $V_{2.1}$ pos. zooals op de vermelde plaats is aangetoond, van F tot D is $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}$ ook positief en daar $\frac{dp}{dx_1}$ positief werd gevonden is dus op dit stuk $x_2 > x_1$.

In het punt D passeeren we echter de spinodale

lijn van de lengteplooi, daar is $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = 0$ en dus ook $\frac{dp}{dx_1} = 0$, terwijl na D $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$ negatief is en $\frac{dp}{dx_1}$ evenzoo zoolang $x_2 > x_1$ blijft.

In het punt D zal dus een isopiest moeten raken aan de connodale lijn van de dwarsplooi (in de fig. p_7).

Bewegen we ons nu van A uit in de richting $A F$, dan blijkt evenzoo, dat op het stuk AC $\frac{dp}{dx_1}$ negatief is, en daar ook hier weer V_{21} en $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}$ positief zijn, moet nu $x_1 < x_2$ zijn. In het punt C passeeren we weer de spinodale lijn van de lengteplooi.

Daar is $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2} = 0$ en dus ook $\frac{dp}{dx_1} = 0$, terwijl even voorbij C $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}$ negatief is en dus $\frac{dp}{dx_1}$ positief zoolang $x_1 < x_2$.

We vonden dat $\frac{dp}{dx_1}$ op het gebied $C D$ bij C positief en bij D negatief is. Op dit stuk moet dus $\frac{dp}{dx_1}$ nog eens van teeken veranderen, en daar V_{21} en

$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$ hun teeken behouden moet dit doordat $x_2 = x_1$ is geworden, waardoor het teeken van $x_2 - x_1$ omkeert. Stellen we dat dit gebeurt in het punt Q, dan moet ook in Q weer een isopiest aan de connodale lijn CD van de dwarsplooi raken. Aannemende, dat er geene onregelmatigheden op 't oppervlak plaats hebben, kunnen we dus onderstellen, dat de opvolgende isopiesten ongeveer hetzelfde beloop behouden en kunnen deze worden voorgesteld door de lijnen p_0, $p_1 \cdot \cdot \cdot p_7$. ($p_1$ gaat door 't plooipunt p_4, p_6 en p_7 raken aan de connodale lijn AF).Bij de lijnen van lageren druk, zullen de punten die overeenkomen met de punten B, C, Q, D en E steeds dichter bij elkaar vallen, terwijl in het plooipunt deze 5 punten zijn samengevallen. Hier raken dus isopiest, spinodaal en connodaal elkaar, terwijl voor de eerste en de laatste de aanraking is van hoogere orde (zie ook KUENEN l.c.).

Laten we nu weer de temperatuur verhoogen, dan zal de bekende verschuiving van de plooien tengevolge hebben, dat telkens andere isopiesten tot raking komen met AF, terwijl deze raakpunten zich naar elkaar toe zullen bewegen. Een grens-

geval geeft de kritische mengtemperatuur der 3 phasen. Daarbij zullen de 3 raakpunten zijn samengevallen tot één, en daar dit raakpunt dan ook de eigenschap heeft van het punt Q, dat n.l. $x_2 = x_1$, volgt hieruit, dat bij de kritische mengtemperatuur de vloeistof- en dampphase van een mengsel, dat de kritische samenstelling heeft, dezelfde samenstelling hebben.

Wordt de temperatuur verhoogd boven de kritische mengtemperatuur der 3 phasen, dan komt eene volgende p-lijn tot raking met AF wat eene waarde $\frac{dp}{dx_1} = 0$ geeft. Deze waarde komt dan overeen met een maximum voor de lijn $p = f_1(x_1)$.

Uit het bovenstaande kan nu verder iets worden afgeleid voor den driehoek der drie coëxisteerende phasen. Daar in E (fig. 3) $x_2 > x_1$, in Q $x_2 = x_1$ en in B $x_2 < x_1$ zal dus een vlak, // het ψV-vlak door het punt aangebracht, dat de coëxisteerende dampphase aangeeft, de lijn BE tusschen de punten B en E moeten snijden.

Verder volgt nu ook het beloop van de lijnen

$$p = f_1(x_1), \quad p_2 = f_2(x_2) \quad \text{en} \quad x_2 = \varphi(x_1)$$

(T. M. bldz. 21).

De lijn $p = f_1(x_1)$ geeft aan: de betrekking, die er bestaat tusschen de dampspanning en de samenstelling der vloeistofphase van het mengsel.

$$V_{21} \frac{dp}{dx_1} = (x_2 - x_1) \frac{d^2\zeta}{dx_1^2}$$

Gaan we uit van zuiver water en zij daarvan de dampspanning $O A_1$ (fig. 4). Laten we nu tevens bij fig. 3 het raakvlak rollen over de connodale lijn $F A$. Nu is $\frac{dp}{dx_1}$ van F tot D positief en in D nul, zoodat D overeenkomt met een maximum D_1. Van D tot Q is het diffi.quot. negatief en in Q weer 0, dus Q geeft een minimum Q_1. Daarna is $\frac{dp}{dx_1}$ pos. tot C. Het punt C waar het diff. quot. nul is geeft een tweede maximum C_1. Van C_1 daalt de lijn tot G_1, terwijl $X_1 G_1$ den druk van zuivere phenol voorstelt.

De nu geteekende lijn geeft aan: het theoretisch beloop van de spanningslijn. Bij het rollen van het raakvlak stuit dit echter, zoodra we in E zijn gekomen op de connodale lijn van de lengteplooi in

B, wat aanleiding geeft tot het optreden van de 3 phasen. In de werkelijkheid verandert de dampspanning tusschen E en B niet. Het beloop van de practische spanningslijn wordt dus $A_1 E_1 B_1 G_1$.

Bij temperatuursverhooging naderen de punten E_1 en B_1 tot elkaar, terwijl ze bij de kritische mengtemperatuur der drie phasen zijn samengevallen. Boven deze temperatuur vertoont de lijn nog steeds één maximum, doordat $x_2 = x_1$ (raking van isopiest met de connodale lijn van de dwarsplooi).

Van de lijn $x_2 = \varphi(x_1)$, die de betrekking aangeeft, welke bestaat tusschen de samenstelling der vloeistof- en der gasphase, is de richting van de raaklijn gegeven door het differentiaal quotient:

$$\frac{dx_2}{dx_1} = \frac{-V_{12}}{V_{21}} \cdot \frac{\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}}{\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2}}$$

De breuk $\frac{-V_{12}}{V_{21}}$ is steeds pos. en evenzoo $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2}$.

Weer uitgaande van zuiver water vinden we als beginwaarde voor x_1 en x_2 nul. Daar $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}$ posi-

tief is, is ook $\frac{dx_2}{dx_1}$ positief en heeft de lijn het beloop OE_2D_2. In het punt D_2, dat overeenkomt met D en D_1 is de waarde van $\frac{dx_2}{dx_1} = 0$, wat een maximum geeft. De kromme zal de lijn $OG_2\,(x_2 = x_1)$ snijden in het punt Q_2, dat gevonden wordt door uit Q_1 eene loodlijn op OX_1 neer te laten en 't snijpunt van deze met OG_2 te zoeken. $\frac{dx_2}{dx_1}$ behoudt echter 'tzelfde teeken tot C_2, overeenkomende met C en C_1, waar $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial {x_1}^2}$ nog eens 0 wordt. Daarna loopt de kromme naar het punt G_2 (zuivere phenol).

Terwijl ook dit weer de theoretische lijn voorstelt, is het beloop van de practische $O\,E_2\,B_2\,G_2$.

Stijgt de temperatuur dan naderen E_2 en B_2 tot Q_1 en deze punten vallen bij de kritische mengtemperatuur samen. Dan heeft de lijn in 't snijpunt met OG_2 een element //de as OX_1. Bij nog hooger temperatuur vertoont dit snijpunt in het algemeen niets bizonders.

Uit de lijnen $p = f_1\,(x_1)$ en $x_2 = \varphi\,(x_1)$ kan men de lijn $p = f_2\,(x_2)$, die aangeeft de betrekking tus-

schen de dampspanning en de samenstelling van de dampphase construeeren.

$$- V_{12} \frac{dp}{dx_2} = (x_2 - x_1) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2} .$$

Gaat men uit van zuiver water, dan stijgt de druk en bereikt bij E_3 die der 3 coëxisteerende phasen. Het raakvlak stuit nu wel is waar op het punt B, maar men kan het denken als mathematisch vlak en het zoo voort laten bewegen. Komen we aan het punt dat overeenkomt met D_2, dan neemt plotseling x_2, die tot dusverre was toegenomen, af. De lijn $p = f_2(x_2)$ krijgt een keerpunt in D_3, terwijl $\frac{dp}{dx_2}$ nog steeds positief blijft (want $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2}$ is steeds positief) tot het punt Q_3, overeenkomende met Q. Daar is $x_2 = x_1$ dus $\frac{dp}{dx_2} = 0$ en de lijn vertoont een minimum (Over het voorkomen van een keerpunt. Zie D. J. Korteweg l.c.).

De druk stijgt nu tot C_3, overeenkomende met C_1. In C_3 is een tweede keerpunt, terwijl de lijn naar E_3 terugloopt. Verder van E_3 naar G_3 waar $G_3 X_2$ den druk van zuiver phenol voorstelt.

Intusschen is slechts het deel $A_1 E_3 G_3$ werkelijk te verwezenlijken. Temperatuursverhooging doet de punten D_3, Q_3 en C_3 naar E_3 bewegen. Bij de kritische mengtemperatuur der 3 phasen en daarboven vertoont de lijn een maximum voor $x_2 = x_1$.

Opgemerkt dient nog te worden, dat de voorafgaande beschouwingen over de lijnen, die de verzadigde dampspanningen aangeven, niet mogen gelden als een bewijs, dat het beloop dezer lijnen een zoodanig zal zijn. Ze geven eene mogelijkheid aan.

Dat de genoemde lijnen een maximum of minimum moeten vertoonen volgt ook reeds eenvoudig uit het feit, dat bij de kritische mengtemperatuur der 3 phasen de lengteplooi *in het plooipunt* raakt aan de dwarsplooi. Dit geldt algemeen, hoe de plooien ook loopen, omdat altijd het bewijs voorkomende op blz. 62 is toe te passen. In dit raakpunt is $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2} = 0$ dus $\frac{dp}{dx_1} = 0$. De lijn $p = f_1(x_1)$ moet dus in die omstandigheden een element met de x-as // hebben. De vraag blijft nu nog: is er een maximum of minimum? Door gebruik te maken van de iso-

piesten vinden we, dat het eerste geval waarschijnlijk wordt, doch een strikt bewijs kan het niet zijn.

In het volgende hoofdstuk zullen beschreven worden de proeven, welke genomen werden om het beloop van de lijn $p = f_1(x_1)$ na te gaan.

HOOFDSTUK VI.

BEPALING VAN DE DAMPSPANNING.

Daar geene gegevens werden gevonden, waaruit de dampspanning van het mengsel water-phenol kon worden bepaald, was het noodig van mengsels, waarvan de samenstelling bekend was, de dampspanning te zoeken. Immers op deze wijze zoude de lijn $p = f_1\ (x_1)$ kunnen worden geconstrueerd.

Hiertoe werd gebruik gemaakt van de door RAMSAY en YOUNG aangegeven methode (Chem. Soc. Transact. 1895 p. 42).

In eene ruimte, waar een bepaalde druk is, bevindt zich een thermometer, waarvan de bol met watten is omgeven. Het mengsel, waarvan men de dampspanning wil meten, wordt op de watten gedruppeld, zoodat deze er door en door mee worden bevochtigd. Men zorgt nu de ruimte op eene temperatuur te houden, hooger dan die, waarbij de vloeistof kookt onder den druk, welke in de ruimte heerscht.

De thermometer zal dan dit kookpunt aanwijzen, terwijl de erbij behoorende druk op een manometer kan worden afgelezen.

Door den druk in de ruimte te laten veranderen, kan men aldus verschillende punten bepalen van de lijn, die de betrekking tusschen dampspanning en temperatuur aangeeft, voor een mengsel van bekende samenstelling. Bepaalt men dan deze lijnen voor mengsels van verschillende samenstelling, dan kunnen hieruit de lijnen $p = f_1 (x_1)$ (bij de standvastige temperatuur) voor verschillende temperaturen worden geconstrueerd. De ruimte, waarin de thermometer zich bevindt, staat door een wijde buis in verbinding met een grootere van zoodanige afmetingen, dat de drukvermeerdering, die het gevolg zou zijn van de verdamping van de vloeistof, welke zich op de watten bevindt, practisch gelijk nul mag gesteld worden.

Volgens deze methode verkregen Ramsay en Young, blijkens hunne opgaven in de genoemde verhandeling, zeer goede resultaten voor enkele stoffen. Bij proeven met zuiver water vond ik uitkomsten, welke zeer goed overeenstemden met de getallen,

die in de tabellen van LANDOLT worden opgegeven. Bij de proeven met mengsels van zeer gering phenol gehalte werden ook uitkomsten verkregen, die onderling goed overeenstemden. Deze bepalingen werden gedaan tusschen ongeveer 65° en 75° C., dus in de buurt en aan weerszijden van de kritische mengtemperatuur, zij wezen inderdaad op eene stijging van de druklijn, zooals de theorie liet verwachten. Bij mengsels van hooger phenol-gehalte bleek echter de thermometer geene standvastige temperatuur aan te wijzen, waarom ik meende deze proeven als onbetrouwbare te moeten verwerpen. Daar geene bevredigende oplossing van de optredende onregelmatigheden kon worden gegeven, moest eene andere methode beproefd worden.

Eene daarna beproefde statische methode leverde bezwaren op, die niet dan met omslachtige toestellen konden worden opgelost.

Intusschen verscheen in het Phil. Mag. (Juli 1898) een stuk van LEHFELDT, waarin eene methode werd aan de hand gedaan voor het bepalen van dampspanningen bij mengsels. Blijkens de opgaven had deze methode goede resultaten geleverd, en boven-

dien bood zij het voordeel, dat daarvoor in hoofdzaak kon gebruikt worden de toestel voor het koken onder verlaagden druk vermeld op bldz. 17.

Denkt men het kookvat weggenomen en vervangen door een cylindrisch glazen vat, van onderen dichtgesmolten en van boven gesloten door eene caoutchouckurk. In de kurk zijn twee openingen, waarvan de eerste eene buis doorlaat, die naar den koeler leidt, en de tweede bestemd is voor een thermometer. Het glazen vat is lang 15 c.M. en heeft eene middellijn van 3 c.M. De bol van den thermometer is omgeven met watten, die hangen in het mengsel, waarvan zich ongeveer 20 gram beneden in het glazen vat bevindt. In het mengsel is een stukje puimsteen gebracht om rustig koken te bevorderen. De verhouding van de mengsels werd door afwegen bepaald.

Het glazen vat wordt geplaatst in een bekerglas van ongeveer 2 L., waarin water, dat voortdurend door een roerder flink wordt doorroengeroerd. Het bekerglas is geplaatst op een zandbad, dat met een gewone Bunsensche gasbrander wordt verwarmd. Bij de proeven wordt het waterbad gehouden op

ongeveer 3° boven de kooktemperatuur van het mengsel, en zooveel mogelijk op constante temperatuur gehouden, wat voldoende kon plaats hebben. De druk in het toestel werd op de aangegeven wijze geregeld en afgelezen met behulp van eene achter den manometer geplaatste schaal. De gebruikte thermometer was geverificerd door de Physisch-Technische Reichsanstalt. De afgelezen temperatuur werd volgens de door deze inrichting verstrekte gegevens voor dit instrument gecorrigeerd.

Eene correctie zou nog moeten worden aangebracht, om te verrekenen den invloed van den verminderden uitwendigen druk op den bol van den thermometer (Abh. Ph. techn. Reichsanstalt Bnd. I). Daar echter het instrument een normaal-thermometer was, door de Anstalt gecontroleerd en vervaardigd van Jena'sch glas, terwijl bovendien de getallen verkregen door zuiver water zeer goed overeenstemden met die uit de tabellen van LANDOLT, kan deze correctie, als vallende binnen de grenzen der nauwkeurigheid, die men aan de methode kan toekennen, worden weggelaten.

De temperaturen werden genomen boven de kri-

tische mengtemperatuur der 3 phasen, wat om practische redenen te verkiezen was.

4.8%	$x = 0.01$
T.	P. in m.M.
72.4	263
73.9	280
74.9	291
75.1	294
76.1	306
77.4	323
78.5	338
79.9	357
81.6	382
83	403
83.8	416
85.4	443
86.6	464
87	471

10.1%	$x = 0.02$
T.	P. in m.M.
77.2	321
73.3	323
77.5	325
81.9	388
85	438

18.87%	$x = 0.04$
T.	P. in m.M.
72.2	260
72.3	262
72.9	269
73.7	277
75.5	299
75.7	301
76.5	312
77.7	328
77.9	331
78.9	344
79.6	353
80.5	367
81.6	384
83	405
84.4	428

33.6%	$x = 0.09$
T.	P. in m.M.
71.2	251
72.2	261
73.1	272
74.1	284
74.4	288
75.5	300
76.7	315
76.9	318
77	319
77.7	328
78.7	343
79.4	352
79.9	360
80.9	375
81.6	385
82.6	400
84.2	426
85	440

50.9% $x = 0.18$		77.2% $x = 0.39$		84 % $x = 0.50$	
T.	P. in m.M.	T.	P. in m.M.	T.	P. in m.M.
71.2	251	73.3	253	75.9	212
71.4	253	74.5	262	76.3	215
72.4	264	75.7	276	77.5	229
73.7	277	76.5	282	77.9	234
74.6	289	77.7	296	79.7	253
76	306	78.9	311	81.6	274
77.2	321	79.3	315	82.8	287
78.3	337	80.6	330	85.8	323
79.3	351	81	336	89	381
81.3	378	81.6	344	89.1	382
81.8	386	83.2	367	89.4	389
82.8	401	84.4	387		
83.8	417	86.2	419		
85.6	448	86.4	422		
86.6	462	87.6	444		
86.7	468				
86.8	470				

De proeven met zuiver water leverden getallen hoogstens 1,5 m.M. verschillende met die uit de tabellen van LANDOLT.

Uit de bovenstaande cijfers werden de volgende afgeleid voor de lijnen $p = f_1(x_1)$:

x		T. =	75°	77°	79°	81°	83°	85°
0	P. in m.M.		289	314	340	369	400	433
0.0			293	318	344	373	403	436
0.0			294	319	345	374	405	438
0.0			294	319	345	374	405	438
0.0			294	319	346	375	406	440
0.1			294	319	345	374	404	438
0.3			268	289	310	336	364	397
0,5			201	223	245	267	290	311

Deze getallen, in teekening gebracht in fig. 5, geven lijnen zooals de theorie die deed onderstellen.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

De kritische mengtemperatuur verandert bij drukvermeerdering.

II.

De kromme, die de betrekking aangeeft tusschen de samenstelling en de mengtemperatuur voor twee niet volkomen in elkaar oplosbare vloeistoffen, heeft een continue verloop.

III.

Bij de kritische mengtemperatuur en de daarbij behoorende samenstelling van het mengsel phenol-water, is de samenstelling van de dampphase gelijk aan die der vloeistofphase.

IV.

De lijn $p = f(x_1)$ (zie bladz. 70) heeft bij de kritische mengtemperatuur een element evenwijdig de X-as.

V.

Het CLARK-element, in den vorm, voorgeschreven door den Board of Trade, voldoet niet aan de eischen, die men aan een normaal-element mag stellen.

VI.

Het bewijs van NERNST (Theor. Chemie blz. 12) voor de tweede wet van de mechanische warmtetheorie is onjuist.

VII.

De bepaling van gelijke tijden gegeven door THOMSON en TAIT (I. blz. 246) berust, in verband met het daaraan voorafgaande, op eene cirkelredeneering.

VIII.

De door ammoniak verkregen neerslagen uit mercurozouten bevatten geen mercuroverbindingen.

IX.

Het betoog, waarbij gebruik gemaakt wordt van complexe grootheden, om aan te toonen, dat eene hoogere machtsvergelijking altijd een wortel heeft, is niet streng.

X.

MAXWELL geeft in zijne „Theory of Heat" (blz. 214) eene berekening van de plaats, welke het nulpunt van de Celsiusschaal op de absolute schaal van THOMSON inneemt. De daarbij toegepaste benadering is niet geoorloofd.

XI.

Ofschoon de onderzoekingen van REGNAULT over de geluidssnelheid van verschillende toonhoogten geen bevredigende resultaten hebben opgeleverd, is het noodzakelijk ze bij de leer van het geluid te vermelden.

XII.

De meening van Wüllner en Grotrian, als zoude de dampspanning afhangen van de in de ruimte aanwezige hoeveelheid vloeistof, is voldoende weerlegd.

XIII.

Populariseeren van natuurwetenschappen, tenzij dit geschiedt in de richting van University Extension, is af te keuren.

VERKLARING VAN FIG. 1.

a. Stalen vat.

b. Kanaal.

c. Dikwandige glazen buis.

d. Koperen montuur.

e. Caoutchouc schijfje.

f. Koperen moer.

g. Houten blok.

h. Tafeltje.

k. Caoutchouckurken.

l. Draad wisselstroom.

m. Afgesloten glazen buisje.

n. Glazen buis.

p. Koeler.

q. Dikwandige caoutchoucbuis.

r. Schroefdraad.

B. en *F*. Klemkranen.

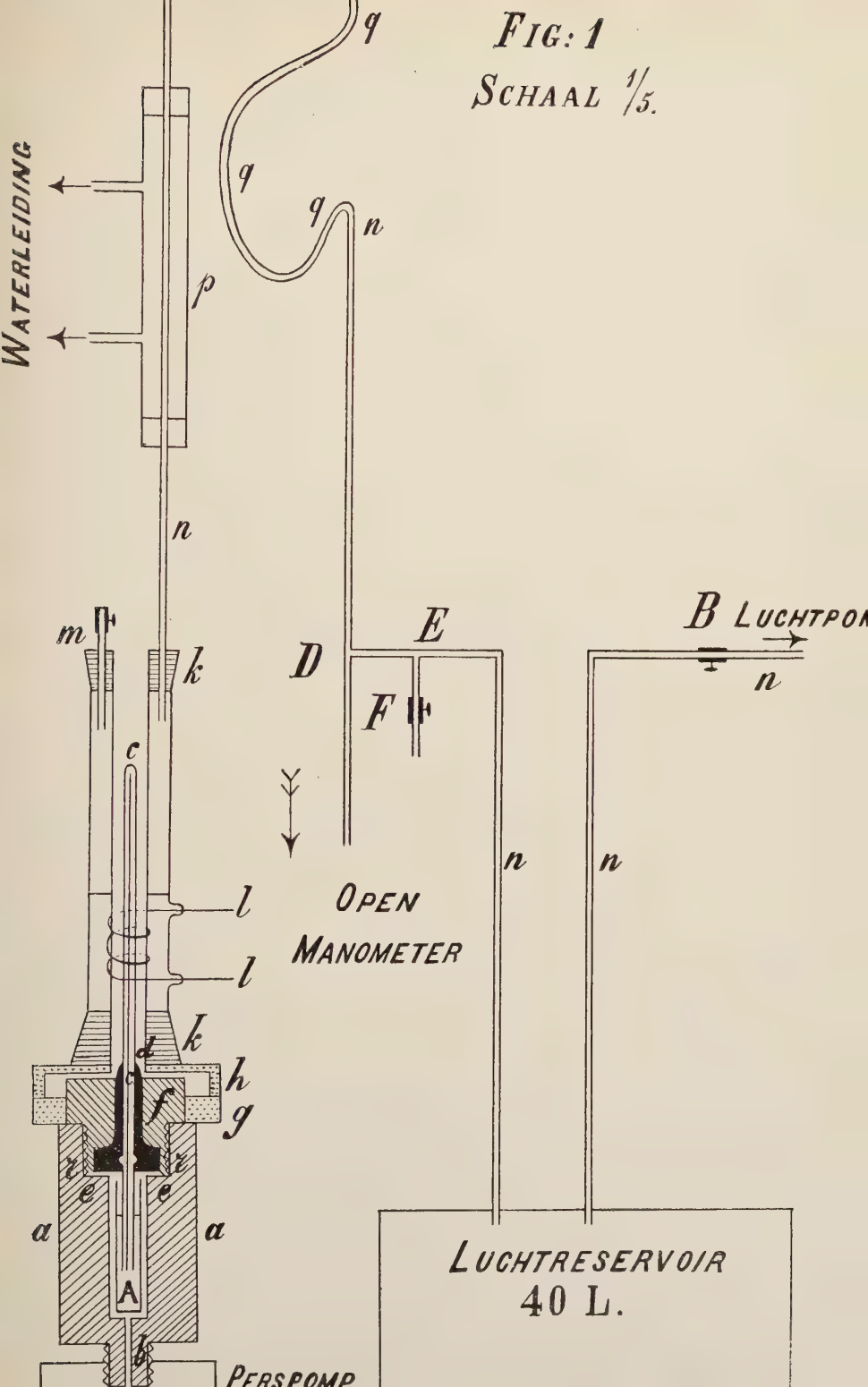


FIG: 1
SCHAAL 1/5.
WATERLEIDING
q
q
q
n
p
n
m
k
D
E
F
B LUCHTPOM
n
c
l
l
OPEN
MANOMETER
n
n
k
d
h
f
g
e
e
a
a
A
b
LUCHTRESERVOIR
40 L.
PERSPOMP

Fig: 3.

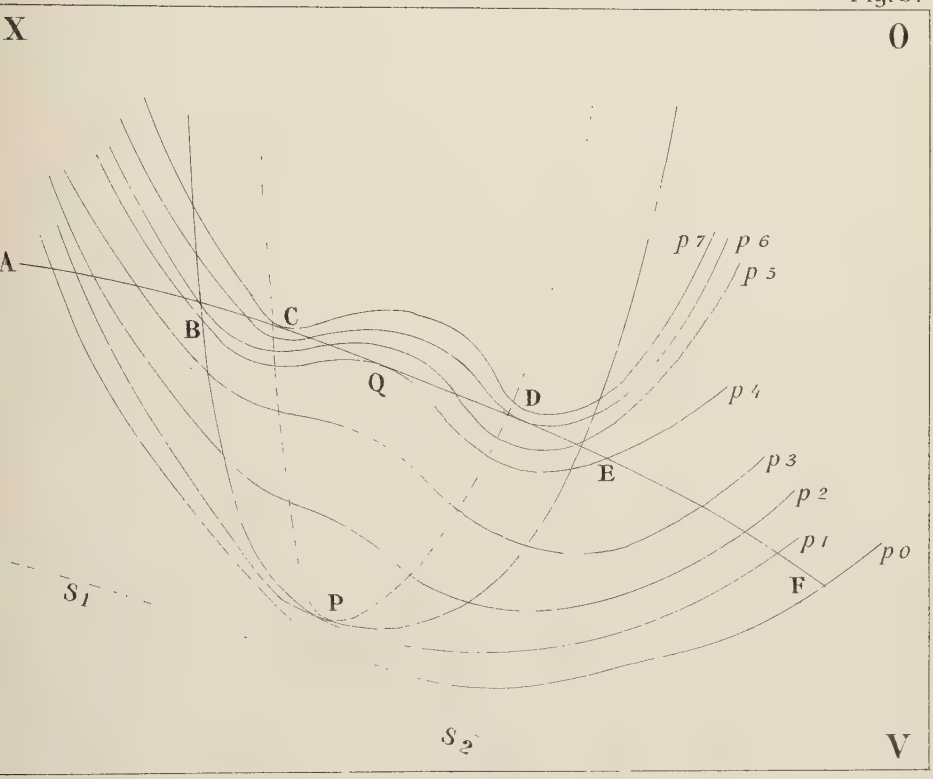
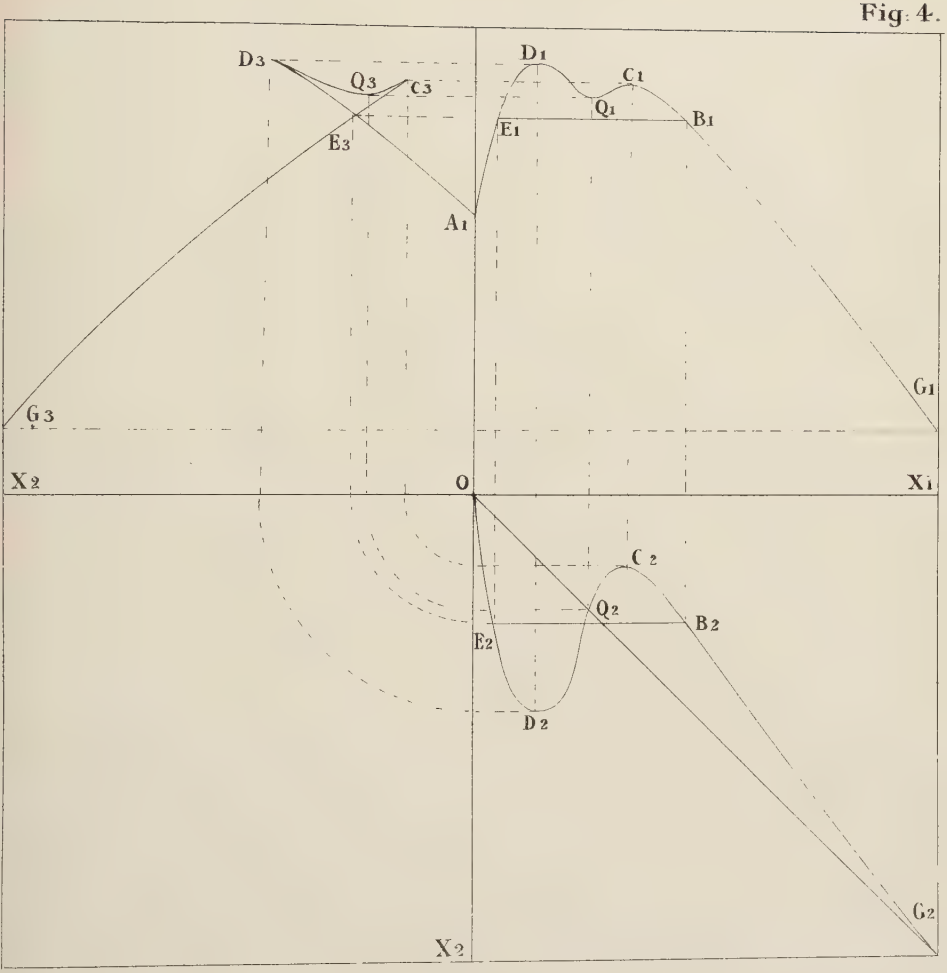


Fig. 4.



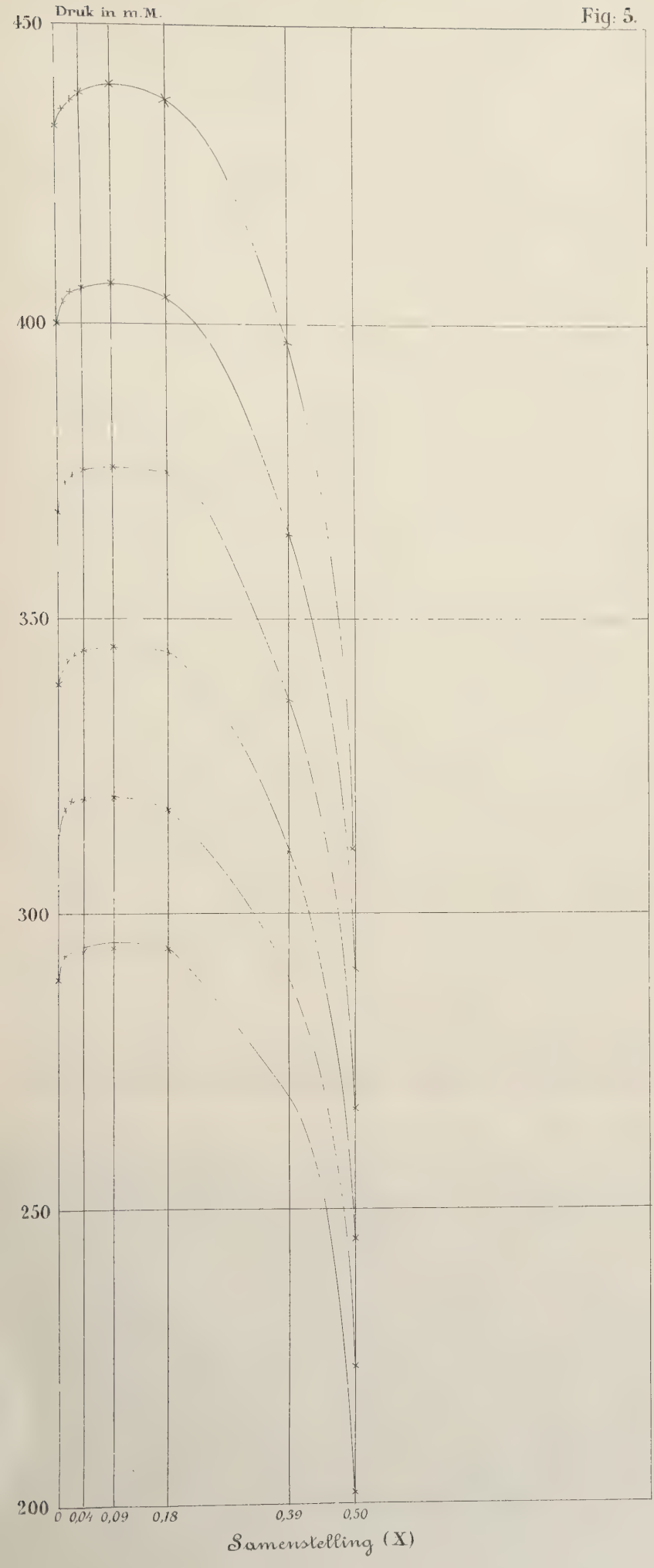

Druk in m.M.
450
400
350
300
250
200
0
0,04
0,09
0,18
0,39
0,50
Samenstelling (X)

Fig: 5.

INHOUD.

Bladz.

Inleiding 1

HOOFDSTUK I.

De druk 11

HOOFDSTUK II.

De temperatuur 14

HOOFDSTUK III.

Beschrijving der proeven 21

HOOFDSTUK IV.

Theoretische beschouwingen 37

HOOFDSTUK V.

De dampspanning 65

HOOFDSTUK VI.

Bepaling van de dampspanning. 76

Stellingen 83

ERRATA.

Blz. 1 laatste regel *staat:* is gelegen in; *lees:* staat in verband met.

Blz. 7 2e alinea 5e regel *staat:* 1881; *lees:* 1880.

Blz. 24 voorlaatste regel *staat:* Potsdam; *lees:* Charlottenburg.

In fig. 3 moet de gestippelde lijn $C\,P\,D$ gaan door de punten waar de lijnen p_6 en p_7 de lijn $A\,F$ raken.